

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÁ

Študijný program: M3106 textilné inžinierstvo

Študijný odbor: Netkané textílie

Elektrostatické zvlákňovanie polyuretánov pre medicínske aplikácie

Electrospinning of polyurethanes for medical application

Autor :

Michaela Súkeníková

Vedúci diplomovej práce :

Prof. RNDr. Oldřich Jirsák, Csc.

Konzultant :

Ing. Věra Soukupová, Ph.D.

V Liberci dňa 17. 5. 2007

Prehlásenie

Prehlasujem, že predložená diplomová práca je pôvodná a spracovala som ju samostatne. Prehlasujem, že citácia použitých prameňov je úplná, že som v práci neporušila autorské práva (v zmysle zákona č. 121/2000 Sb. o autorskom práve a právach súvisiacich s autorským právom).

Súhlasím s umiestnením diplomovej práce v Univerzitnej knižnici TUL.

Bola som zoznámená s tým, že na moju diplomovú prácu sa plne vzťahuje zákon č. 121/2000 Sb. o autorskom práve, predovšetkým § 60 (školné dielo).

Beriem na vedomie, že TUL má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o užití mojej práce a prehlasujem, že **súhlasím** s prípadným užitím mojej práce (predaj, požičanie a pod.).

Som si vedomá toho, že užiť svoju diplomovú prácu či poskytnúť licenciu k jej využitiu môžem len so súhlasom TUL, ktorá má právo odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, vynaložených univerzitou na vytvorenie diela (až do ich skutočnej výšky).

V Liberci, dňa 17. 5. 2007

.....

Podpis

Podakovanie

Rada by som poďakovala vedúcemu diplomovej práce pánu Prof. RNDr. Oldřichu Jirsákovi, CSc., za jeho záujem, rady, pripomienky a trpezlivosť pri vzniku tejto práce. Ďalej by som chcela poďakovať konzultantke Ing. Věře Soukupové, Ph.D. za pomoc a ochotu. Taktiež ďakujem svojej rodine za všetku podporu počas štúdia.

Anotácia

Táto práca sa zaoberá elektrostatickým zvlákňovaním medicínskych polyuretánov. Cieľom práce je nájsť vhodný polyuretánový materiál pre spracovanie technológiou elektrostatického zvlákňovania.

Teoretická časť je prevažne venovaná vysvetleniu princípu elektrostatického zvlákňovania a prehľadu polyuretánových materiálov.

V experimentálnej časti práca skúma vplyv solí a úpravy sulfonáciou na vlastnosti roztokov a vytvorených nanovláknových vrstiev. Ďalej sa zaoberá stanovením vplyvu procesných parametrov na zvlákniteľnosť.

Kľúčové slová: medicínske polyuretány, elektrostatické zvlákňovanie, priemer nanovláknien

Annotation

This thesis deals with the study of electrospinning of the medical polyurethanes. The goal of this thesis is to find a suitable polyurethane material for the electrospinning process.

The theoretical part is mainly devoted to an explication of the electrospinning principle and to a summary of polyurethane materials.

In the experimental part of the thesis is investigated an influence of salt and a modification by sulfonation on the properties of solutions and on the produced nanofibers webs. This part further deals with determination of an influence of processing parameters on the formation of the nanofibre.

Keywords: medical polyurethanes, electrospinning, the fiber diameter

OBSAH

1. ÚVOD.....	9
2. TEORETICKÁ ČASŤ.....	10
2.1. Elektrostatické zvlákňovanie	10
2.1.1. Princíp elektrostatického zvlákňovania	10
2.1.2. Taylorov kužel.....	11
2.2. Zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie z povrchu	12
2.2.1. Zvlákňovanie z trňa.....	12
2.2.2. Zvlákňovanie z povrchu valčeka	12
2.3. Parametre procesu elektrostatického zvlákňovania	13
2.3.1. Vplyv procesných a systémových parametrov	14
2.3.4. Vplyv molekulovej hmotnosti polymérneho roztoku	15
2.3.5. Vplyv procesnej vzdialenosti d, kapilára – protielektroda.....	16
2.3.6. Vplyv solí.....	16
2.4. Nanovlákná	17
2.4.1. Vlastnosti nanovláknien.....	17
2.4.1.1. Geometrické vlastnosti.....	17
2.4.1.2. Mechanické vlastnosti.....	17
2.5. Polyuretány.....	18
2.5.1. Výroba polyuretánov	18
2.5.1.1. Izokyanáty	18
2.5.1.2. Vlastnosti izokyanátov	19
2.5.1.3. Reakcie izokyanátov	19
2.5.1.4. Polyoly	19
2.5.2. Polyuretány a polyadícia.....	20
2.5.3. Vlastnosti polyuretánov	20
2.5.4. Elektrické vlastnosti.....	21
2.5.5. Použitie polyuretánov	22
2.6. Roztoky polymérov	23
2.6.1. Roztoky vysokomolekulárnych neelektrolytov	23
2.6.2. Klasifikácia rozpúšťadiel	24
2.6.3. Polyelektrolyty	24
2.6.4. Roztoky vysokomolekulárnych elektrolytov	25
2.6.5. Vlastnosti roztokov makromolekúl.....	26
2.7. Viskozita.....	26
2.8. Elektrická vodivosť roztokov	27
2.9. Stabilita roztokov makromolekúl.....	29
2.9.1. Rozpúšťanie polymérov	30
2.9.2. Koncentrácia polyméru v roztoku.....	31
2.10. Molekulová absorpčná spektrometria	32
2.10.1. Princíp molekulovej absorpčnej spektrometrie v IČ oblasti	32
2.10.2. Vibrácie molekúl.....	32
2.10.3. Aktivita vibrácie.....	34
2.11. Elektrostatické zvlákňovanie roztokov PU a nanovlákná z PU.....	34
2.11.1. Vplyv parametrov na morfológiu a priemer vlákien:	36
3.1. Plán experimentu	38
3.1.2. Priebeh experimentu	38

3.2. Použité materiály	39
3.2.1. Tecoflex	39
3.2.2. Chronoflex	39
3.2.3. Desmopan	40
3.2.4. Použitá soľ	40
3.2.5. Použité rozpúšťadlá	41
3.3. Experiment I.....	41
3.3.1. Príprava roztokov k prvému experimentu.....	41
3.3.2. Zvlákňovanie roztokov	43
3.3.3. Vlastnosti nanovláknových vrstiev.....	43
3.4. Experimentálna časť II.	45
3.4.1. Sulfonácia	45
3.4.1.1. Sulfonácia alifatických zlúčenín.....	45
3.4.1.2. Sulfonácia aromatických zlúčenín	45
3.4.1.3. Sulfonačná zmes	47
3.4.1.4. Sulfonácia polymérneho granulátu	48
3.4.2. Príprava vzorkou pre spektrofotometrickú analýzu.....	48
3.4.2.1. Tecoflex® 93A SG, 4% a 5% roztok polyméru	49
3.4.2.2. Desmopan® 786 S , 7% roztok polyméru	49
3.4.3. Príprava roztokov v druhej časti experimentu	50
3.4.4. Rozpúšťanie granulátu	50
3.5. Parametre pripravených roztokov	53
3.5.1. Meranie elektrickej vodivosti roztokov	53
3.5.1.1. Kalibrácia zariadenia	53
3.5.1.2. Elektrická vodivosť roztokov	54
3.6. Zvlákňovanie roztokov	57
3.6.1. Klimatické a procesné podmienky zvlákňovania	59
3.7. Analýza vláknových vrstiev	62
3.7.1. Elektronový mikroskop VEGA.....	62
3.7.2. Program LUCIA G.....	62
3.7.1.1. Vláknové vrstvy	63
3.7.1.2. Vláknové priemery.....	64
3.7.1.3. Nevláknové útvary	64
3.8. Diskusia výsledkov	66
3.8.1. Rozpúšťanie polymérneho granulátu	66
3.8.2. Zvlákňovanie polymérnych roztokov	66
3.8.3. Elektrická vodivosť zvlákňovaných roztokov	67
3.8.4. Priemery nanovláknien	67
3.8.5. Tvorba nevláknových útvarov	69
4. ZÁVER.....	70
5. LITERATÚRA	72

ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

Symbol	Jednotka	Význam
dy	[m]	vzdialenosť vrstiev kvapaliny
dv	[m.s ⁻¹]	rozdiel rýchlostí vrstiev kvapaliny
I	[mA]	prúd
K	[cm ⁻¹]	kalibračná konštanta
TEA bromid	[-]	tetraethylamoniumbromid
R	[Ω]	elektrický odpor
s	[-]	smerodajná odchýlka
tzn.	[-]	to znamená
tzv.	[-]	tak zvaný
vid'.	[-]	vidieť
U	[kV]	napätie
v	[%]	variačný koeficient
\bar{x}	[-]	aritmetický priemer
η	[Pa.s]	dynamická viskozita
ρ	[kg.m ⁻³]	hustota látky
σ, G	[S.cm ⁻¹]	merná elektrická vodivosť
τ	[Nm ⁻²]	dotyčnicové napätie
v	[m ² s ⁻¹]	kinematická viskozita
d	[nm]	priemer vlákien
c	[hm.%]	koncentrácia polyméru v roztoku
apod.	[-]	a podobne

1. ÚVOD

Táto práca sa zoberá elektrostatickým zvlákňovaním polyuretánov pre medicínske aplikácie.

Vývoj a veda v spoločnosti nastúpili do 21.storočia prudkým vývojom nových technológií. Veľmi významnou oblasťou výskumu sa stali nanotechnológie. Rovnako ako mikroelektronika aj textil v nej našiel nový obzor. Posunutím vývoja textilu do „nano“ sféry, nachádzajú textilné materiály úplne nové využitie a pole pôsobnosti sa rozširuje. Svoje tromfy nanomateriály ukrývajú práve vo veľmi malom rozmere, resp. zložení a štruktúre.

Momentálne najrýchlejšie rozvíjajúcou sa technológiou, je technológia elektrostatického zvlákňovania. Umožňuje kontinuálnu výrobu vlákien s priemerom rádovo jeden až dvakrát menšími než sú priemery bežne používaných vlákien. Veľmi jemné vlákna sa vyznačujú výnimočnými vlastnosťami, ako je veľký merný povrch, vysoká pórovitosť nanovláknovej vrstvy a veľmi malý priemer pórov. Vďaka týmto vlastnostiam nachádzajú uplatnenie v najrôznejších oblastiach, ktoré zahŕňujú filtráciu, tkanivové inžinierstvo, biologické aplikácie a výstuhy kompozitných materiálov.

Cieľom práce je nájsť materiál vhodný pre spracovanie metódou elektrostatického zvlákňovania a vyhodnotiť vplyv úpravy polyméru sulfonáciou na polymérne roztoky a nanovláknové vrstvy. Ďalej je tu skúmaný vplyv procesných parametrov a parametrov roztoku, ako sú vodivosť a koncentrácia soli a vody v roztoku na zvlákňovací proces a výsledné nanovláknové vrstvy. Vzorky vyrobených nanovláknových vrstiev sú vyhodnotené z hľadiska priemeru vlákien a podielu nevláknových útvarov v ploche vrstvy.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

2.1. Elektrostatické zvlákňovanie

Elektrostatické zvlákňovanie je technológia, ktorá na vytváranie veľmi jemných vlákien z polymérnej taveniny alebo z roztoku polyméru využíva pôsobenie elektrostatických síl. Hodnota priemeru vlákien takto zhotovených textílií sa pohybuje v submikrónovej oblasti, teda v rozsahu do 1000nm. Materiály s takto špecifickou charakteristikou sú zákonite predurčené pre špeciálne aplikácie, a týmto sa stávajú lukratívnym artiklom. Technológiou elektrostatického zvlákňovania boli spracované rôzne druhy polymérov, prírodné aj syntetické [1].

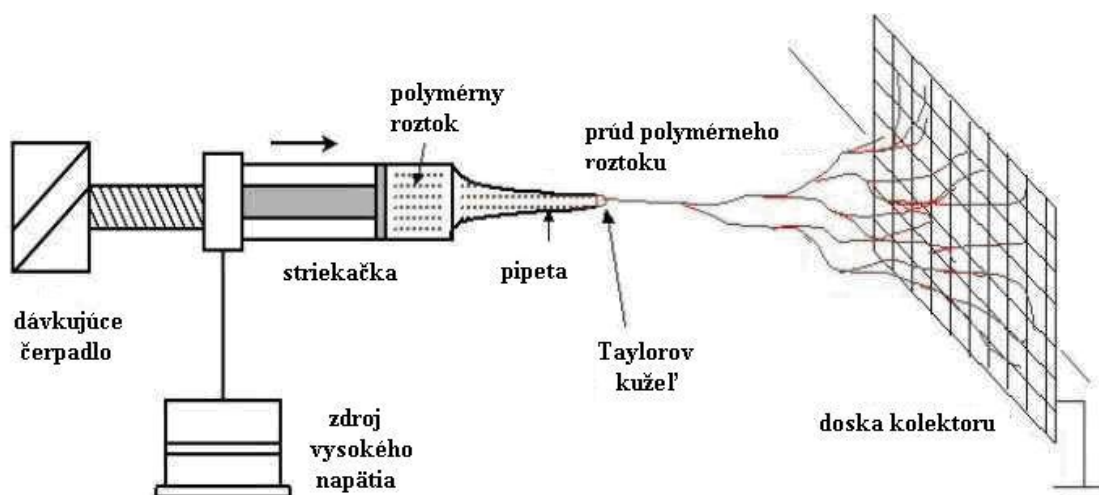
2.1.1. Princíp elektrostatického zvlákňovania

Elektrostatickému zvlákňovaniu sa venovalo už mnoho prác. Je to postup, ktorý je schopný masovej výroby kontinuálnych produktov z nanovlákien, od lineárnych až po plošné textílie.

V procese elektrostatického zvlákňovania je využité vysoké napätie k vytvoreniu elektricky nabitého prúdu polymérneho roztoku alebo taveniny. Elektróda vysokého napätia je priamo spojená s polymérnym roztokom. Vďaka vysokému elektrickému napätiu medzi špičkou kapiláry a uzemneným kolektorom vzniká tzv. Taylorov kužeľ na špičke kapiláry, ktorého sú produkované submikrónové vlákna. Taylorov kužeľ je následkom relaxácie indukovaného náboja k voľnému povrchu kvapaliny na výstupe z trysky. Nasleduje vytlačenie nabitej kvapaliny. Polymérny prúd smeruje k protielektróde, a v jeho dráhe ešte pred dopadom dochádza k štiepeniu prúdu v niekoľkých stupňoch. Po odparení rozpúšťadla vlákna stuhnú a vytvoria vláknovú vrstvu na povrchu kolektoru (*Obr.1*).

Pri určitých podmienkach sa kvapalinový prúd stáva nestabilným pre dosiahnutím kolektoru. U kvapalín s nízkou molekulovou hmotnosťou má počiatok nestability za následok spľšku malých, nabitých kvapiek, v procese známom ako elektrostatické rozprašovanie (tzv. elektrospraying).

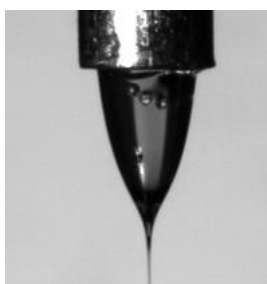
Polymérne kvapaliny sú viskóznejšie a pôsobenie viskoelastických síl má za následok stabilizáciu prúdu, čo dovoľí formáciu nabitých vlákien malého priemeru [1].



Obr.1: Zariadenie pre elektrostatické zvlákňovanie – princíp tzv. kapiláry. Čerpané z [4].

2.1.2. Taylorov kužeľ

V dôsledku elektrostatického poľa medzi kapilárou a kolektorom je na povrchu kvapaliny indukovaný elektrický náboj. Vzájomná odpudivosť nábojov a stiahnutie povrchových nábojov k opačnej elektróde spôsobí silu priamo opačnú povrchovému napätiu. So vzostupom intenzity elektrického poľa sa hemisférický povrch kvapaliny v špičke kapilárnej trubičky predlžuje až utvorí kužeľový tvar známy ako Taylorov kužeľ. S ďalším zvyšovaním elektrického poľa je dosiahnutá kritická hodnota, pri ktorej odpudivá elektrostatická sila prekoná povrchové napätie. Zo špičky Taylorovho kužeľa (obr.2) je vypudený nabitý prúd kvapaliny.



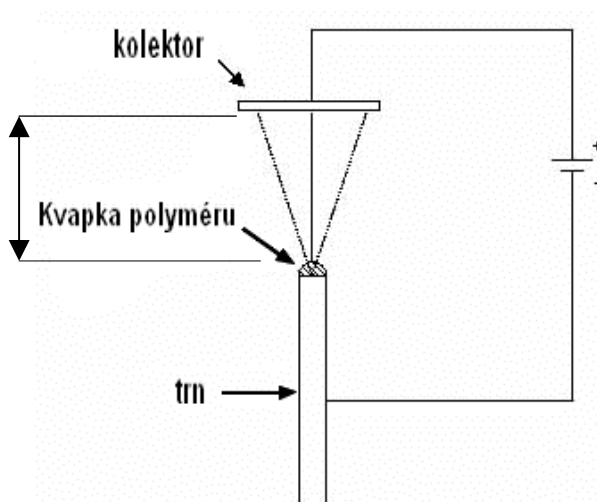
Obr.2: Taylorov kužeľ. Čerpané z [5].

Taylorov kužeľ je jedným z výpovedných parametrov pri elektrostatickom zvlákňovaní. Dôležitú úlohu pri spracovávaní nových polymérov zohrávajú jeho charakteristiky týkajúce sa vlastného tvaru kužeľa, tvar a dráha z neho iniciovaného prúdu polymérneho roztoku, a v neposlednom rade aj počet vytvorených kužeľov a ich stabilita počas procesu elektrostatického zvlákňovania.

2.2. Zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie z povrchu

2.2.1. Zvlákňovanie z trňa

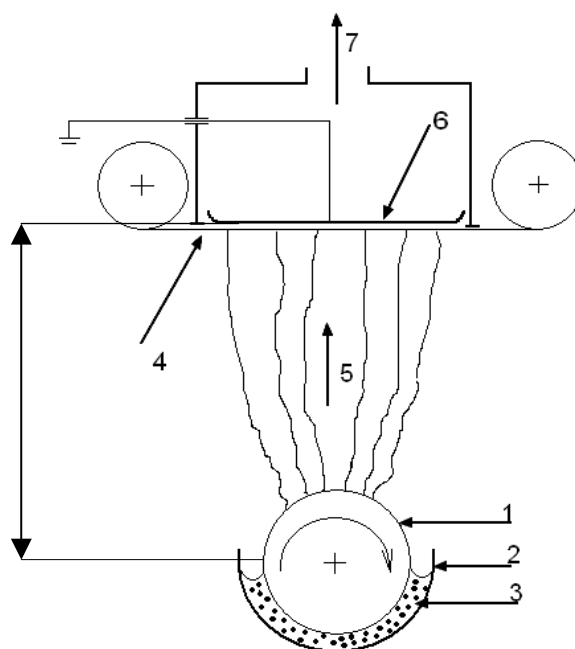
Kvapka polyméru je nanesená na kovový trň kruhového prierezu, ktorý je spojený s elektródou určitej polarizácie, nad trňom je vo vzdialenosti l umiestnený kolektor spojený s protielektrodou opačnej polarizácie. Po iniciácii elektrickým prúdom sa na povrchu kvapky tvoria Taylorové kužele, vlákna sú ukladane na kolektor (viď. Obr.3).



Obr.3: Zariadenie pre elektrostatické zvlákňovanie z trňa

2.2.2. Zvlákňovanie z povrchu valčeka

Metoda bola vyvinutá na Katedre netkaných textílií Technickej univerzity v Liberci. Jedná sa o zvlákňovanie z povrchu valčeka. Vo vnútri zásobníku s polymérnym roztokom je umiestnený kovový valček napájaný jednosmerným elektrickým prúdom. Valček sa pri rotácii brodí zvlákňovaným roztokom a na jeho povrchu sa uchyťava vrstva roztoku. Pri zvlákňovaní je povrch valca pokrytý veľkým množstvom drobných Taylorových kužeľov. Nanovlákná sú ukladane na nosnú textíliu a súčasťou je odsávanie v smere tvorby nanovláknien, ktoré zároveň vrstvu vlákien usuší (viz. Obr.4) [39].



Obr.4: Schéma zariadenia na elektrostatické zvlákňovanie vyvinutá na katedre netkaných textílii. 1 - otáčavý kovový valec spojený so zdrojom napätia, 2 - zásobná nádoba, 3 - zvlákňovaný roztok, 4 - nosná vrstva, 5 – smer tvorby nanovláken, 6 – uzemnená zberná clona, 7- odsávanie vzduchu[39].

2.3. Parametre procesu elektrostatického zvlákňovania

Schopnosť polyméru formovať sa do vlákien je označovaná ako zvlákňiteľnosť. V skutočnosti je to súbor vlastností túto schopnosť ovplyvňujúcich. Parametre sú rozdeľované najčastejšie na procesné a systémové [1].

Procesné parametre vplývajúce na proces tvorby nanovláken:

- § vzdialenosť kolektoru od zvlákňovacej trysky alebo kapiláry
- § parametre okolia (teplota, vlhkosť a rýchlosť vzduchu v komore)
- § intenzita elektrického poľa
- § geometria protielektródy

Systémové parametre týkajúce sa zvlákňovaného materiálu, resp.roztoku:

- § molekulová hmotnosť polyméru
- § stavba molekuly polyméru (lineárna, rozvetvená)
- § koncentrácia polyméru v roztoku

- § rýchlosť odparovania rozpúšťadla
- § viskozita roztoku
- § povrchové napätie roztoku
- § elektrická vodivosť roztoku

2.3.1. Vplyv procesných a systémových parametrov

Skúma sa vplyv uvedených parametrov na vlastnosti výsledných nanovláken a nanovlákných vrstiev, hlavne na priemer nanovláken, distribúciu priemeru nanovláken, na ich štruktúru, ale aj morfológiu získaných vrstiev. Hodnoty týchto parametrov nie sú rovnaké pre rôzne druhy polymérov, a pre každý nový materiál je nutné hľadať ideálne podmienky procesu.

Priemery nanovláken môžu byť ovplyvnené hneď niekoľkými parametrami. Sú závislé na tom, koľko polyméru obsahuje prúd kvapaliny po opustení hrotu kapiláry. A to súvisí s aplikovaným napätím a priemerom kapiláry. So zvyšujúcim sa napätím, dôjde k zvýšenému uvoľňovaniu roztoku z trysky a z toho plynie, že objemnejší prúd tvorí nanovláka s väčším priemerom. Väčšinou sa reálne výsledné priemery vlákien vyznačujú nejednotnosťou, a z tohto dôvodu sa vyjadrujú distribučným priemerom [2].

Behom trajektórie prúdu roztoku z kapiláry na kovovú protielektródu sa primárny prúd môže alebo nemusí rozštiepiť na mnohonásobné sekundárne prúdy, majúce za následok rôzne priemery vlákien. Ak k štiepeniu nedôjde, jedným z významnejších parametrov ovplyvňujúcich vláknový priemer je viskozita roztoku [1]. Väčší priemer vlákien je aj následkom vyššej viskozity. Keď je pevný polymér rozpustený v rozpúšťadle, viskozita roztoku je úmerná polymérnej koncentrácii.

2.3.2. Vplyv koncentrácie a viskozity polymérneho roztoku

Koncentrácia roztoku má významný účinok na konečnú veľkosť a distribúciu častíc v procese elektrostatického rozprašovania. Z tohto poznatku možno odvodiť aj silný vplyv viskozity v procese elektrostatického zvlákňovania. Povrchové napätie roztoku a

viskozita roztoku hrajú dôležitú rolu pri určovaní rozsahu koncentrácií, z ktorého môžu byť elektrostaticky zvláknené kontinuálne vlákna [1].

Viskozita roztoku závisí na jeho koncentrácii a s rastúcou koncentráciou roztoku vzrastá jeho viskozita. Viskozita ovplyvňuje vláknový priemer, iniciačný tvar kvapky a dráhu prúdu polymérneho roztoku. Pri nízkej viskozite je povrchové napätie rozhodujúcim vplyvom na morfológiu vlákien, a pod istou koncentráciou sa vytvárajú kvapky miesto vlákien. U vysokých koncentrácií, a teda aj u vysokých viskozít, nebude možné spracovanie vďaka nedostačujúcej schopnosti ovládať a udržiavať tok polymérneho roztoku do špičky ihly a ďalej vďaka kohéznej povahe vysoko viskózneho roztoku.

Ďalším problémom je koráľkový efekt (defekt). So zvyšovaním viskozity by sa podľa [1,2] malo znižovať množstvo týchto defektov. Tvar korálikov sa mení z guľovitého až po vretenovité so zmenou koncentrácie polyméru od malých až k vysokým hodnotám.

Čo sa týka morfológických vlastností nanovláknien v súvislosti s viskozitou, dochádza s rastom viskozity k výrobe vlákien s väčším priemerom a zmene tvaru vlákien. So zvýšením koncentrácie roztoku dochádza k postupnému posunu od kruhových vlákien až k plochým. K tomu dochádza väčšinou u materiálov s vyššou molekulovou hmotnosťou[1].

Vplyv na zvláknenie vyššej koncentrácie mala aj procesná teplota. V [2] bola pri pokojovej teplote dosiahnutá koncentrácia 12,8 hm.% a u toho istého polyméru pri zvýšenej teplote došlo k posunu koncentrácie až na 21,2 hm.%.

2.3.4. Vplyv molekulovej hmotnosti polymérneho roztoku

Molekulová hmotnosť polyméru môže mať významný účinok na reologické vlastnosti. Vláknový priemer sa zvyšuje s molekulovou hmotnosťou a koncentráciou zvlákňovaného polymérneho roztoku. Pri nízkej molekulovej hmotnosti alebo koncentrácii, vlákna vykazujú kruhový priečny rez. Ploché vlákna boli pozorované pri vysokých molekulových hmotnostiach a koncentráciách[1].

2.3.5. Vplyv procesnej vzdialenosti d, kapilára – protielektróda

Podľa [1], zvyšujúca sa vzdialenosť kapilára - protielektróda znižuje priemerný priemer vlákien. Čo platí pre vlákna zvláknené pri rôznych koncentráciách, elektrických potenciáloch a rýchlostiach toku. Pri nižších vzdialenostiach kapilára –protielektróda, sú pozorované kvapky.

2.3.6. Vplyv solí

Z rôznych rešeršných prác sa dozvedáme o účinku solí alebo roztokov solí na vlastnosti zvláknených nanovláknových vrstiev. Bolo zistené, že už prídavkom 1 hm.% soli, boli výsledné nanovlákná bez koráľkových defektov. Autori práce argumentovali tým, že prídavok soli mal za následok vyššiu hustotu náboja na povrchu prúdu roztoku behom elektrostatického zvlákňovania. Zväčšenie náboja prenášaného prúdom spôsobilo väčšie dĺžiacie sily prúdu v elektrickom poli, majúce za následok menšie koráliky a menšie vláknové priemery. Tento poznatok však nepotvrdil, že vyššie aplikované elektrické pole by mohlo mať za následok menej koráľkových defektov a hladšie nanovlákná. [1]

Prídavkom soli (napr. NaCl) sa zníži Debeyova hrúbka (hrúbka vrstvy oblaku nábojov okolo nabitej častice), pretože sa zvýši počet elektricky nabitých častíc v roztoku a tento jav môže následne spôsobiť agregáciu častíc v koloidných systémoch a v prípade elektrostatického zvlákňovania znížiť hrúbku povrchovej vrstvy polymérneho roztoku, z ktorej je roztok vplyvom poľa odoberaný. Účinkom poľa dôjde k rozmiesteniu náboja v roztoku polyméru tak, aby odtienil účinky poľa. Vyššie popísaného javu sa využíva pri tzv. vysolovaní častíc disperzie, dôjde k stenčeniu vrstvy oblaku náboja okolo častice a teda k stenčeniu tieniacej vrstvy [3].

2.4. Nanovlákná

2.4.1. Vlastnosti nanovláknien

2.4.1.1. Geometrické vlastnosti

Medzi geometrické vlastnosti nanovláknien patrí priemer nanovláknien a ich distribúcia, štruktúra a orientácia nanovláknien. Skúmanie geometrických charakteristík je urobené pomocou elektrónových mikroskopov SEM (scanning elektron mikroskopy), FESEM (field emission scanning elektron mikroskopy), TEM (transmission elektron microscopy), a AFM (atomic force microscopy).

Nanovlákná sú vlákna s priemerom od 3 nm až po 1 μ m a majú teda cca 100 krát menší priemer než vlákna konvenční. Špecifickou vlastnosť nanovláknien je ich veľký merný povrch. Merný povrch vyjadruje plochu povrchu vlákien v hmotnostnej jednotke materiálu [6].

Ďalšou vlastnosťou, ktorou by sa mohli nanovláknové vrstvy významne prezentovať je póreznosť vrstvy. Nanovláknové vrstvy majú viac a menšie mikropóry než bežné netkané textílie. Vďaka tejto vlastnosti sú predurčené pre rôzne špeciálne aplikácie. [2]

2.4.1.2. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti nanovláknových netkaných membrán sú merané pomocou klasických meracích zariadení. Nanovláknové membrány, ktoré sú vytvárané pomocou statického plošného kolektoru, sa pri ťahových skúškach chovajú ako izotropné. Membrány vytvorené valcovým kolektorom majú pri meraní v rôznych smeroch rôzne mechanické vlastnosti, chovajú sa anizotropne. Orientácia nanovláknien v pavučine je závislá na druhu kolektoru (rýchlosti povrchu valcového kolektoru), ale i na ďalších parametroch zvlákňovania.

Meranie mechanických vlastností jednotlivých nanovláknien je problémom, a to z hľadiska existencie meracích metód a zariadení. Tradičné metódy a normy pre stanovovanie mechanických vlastností konvenčných vlákien sú pre nanovlákná, vďaka ich malým rozmerom, nevyhovujúce. Z tohto dôvodu sú mechanické vlastnosti jednotlivých nanovláknien popísané len veľmi málo[2].

2.5. Polyuretány

2.5.1. Výroba polyuretánov

Tieto polymérne zlúčeniny sú veľmi významným materiálom so širokým využitím. Z chemickej stránky sú kombináciou esterov a amidov, nazývajú sa aj polyesteramidy [40].

Pojmom polyuretány sa označuje skupina polymérov vznikajúcich reakciou viacfunkčných izokyanátov s polyalkoholmi (diolmi). Touto reakciou vznikajú uretány vo forme esterov kyseliny karbamovej.



Základom vývoja polyuretánov je chémia izokyanátov [7].

2.5.1.1. Izokyanáty

Otto Bayer 1938 popri výskume vláknotvorných polymérov analogických polyamidom, pripravil niekoľko lineárnych polyuretánov z diizokyanátov a diolov. Skupiny NCO môžu obecné reagovať s komponentom obsahujúcim aktívny vodíkový atóm [8,9].

Najdôležitejšie pre výrobu polymérov sú 2,4 a 2,6 - toluén diizokyanát (TDI), 4,4'-difenylmetan diizokyanát (MDI) a jeho alifatický analóg 4,4'-dicyklohexylmetán diizokyanát, 1,5-nafthalén diizokyanát (NDI), 1,6-hexametylén diizokyanát (HDI), xylén diizokyanát, isophorone diizokyanát (IPDI), and 3-izokyanátometyl-3,5,5-trimetylcyklohexyl izokyanát. Tiež sú komerčne vyrábané rôzne monoizokyanáty, zahrňujúce metyl, n-propyl, n-butyl, cyklohexyl, fenyl a 4-chloro a 3,4-dichlorfenyl izokyanáty, ktoré sa používajú ako náhrada močoviny. V praxi sa využíva fosgenácia primárnych amínov. V roku 1884 túto cestu ako prvý využil Hentschel, umožňuje získať širokú paletu alifatických aj aromatických izokyanátov z odpovedajúcich amínov [8].

2.5.1.2. Vlastnosti izokyanátov

Nevýhodou aromatických diizokyanátov je tendencia ich produktov k žltnutiu vplyvom svetla a kyslíku. Tento nedostatok však nevykazujú alifatické ani cykloalifatické diisokyanáty. Jednoduché di- a triizokyanáty s vysokým tlakom par, hlavne hexametyléndiizokyanát a toulylendiizokyanát sú veľmi jedovaté. Keďže reagujú so všetkými zlúčeninami obsahujúcimi aktívny vodík, tak aj s tkanivom ľudského tela. Preto sú izokyanáty dráždivé jedy [8].

2.5.1.3. Reakcie izokyanátov

Hlavná rastová reakcia je však často sprevádzaná zámerne alebo samovoľne vedľajšími reakciami, ktorými vznikajú iné než uretánové štruktúrne jednotky. Izokyanáty totiž reagujú s mnohými zlúčeninami obsahujúcimi aktívne vodíkové atómy.

- Ø s amínmi za vzniku substituovaných močovín
- Ø s vodou vznikajú amíny a CO_2 , ďalej amín reaguje s ďalšími molekulami izokyanátu a vzniká disubstituované močoviny
- Ø s karboxylovými kyselinami za vzniku substituovaných amidov a CO_2
- Ø so substituovanou močovinou za určitých podmienok vzniká N-substituovaný biuret
- Ø s vodíkom uretánovej skupiny vzniká N-substituovaný ester kyseliny allofanovej

Rada zlúčenín s aktívnym vodíkom podľa klesajúcej reaktivity s izokyanátmi:
Alifatické amíny > aromatické amíny > alifatické substituované močoviny > primárne alkoholy > sekundárne alkoholy > voda > fenoly > aromatické substituované močoviny [8,9,10].

2.5.1.4. Polyoly

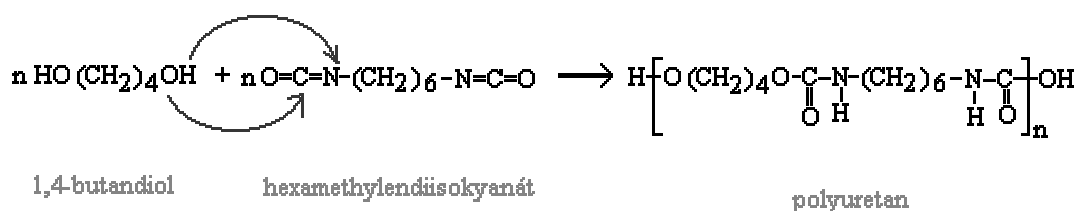
V chémii polyuretánov sa len výnimočne používajú ako druhá zložka monomerné dioly.

Takmer vždy sa používajú oligomerné až polymérne produkty s koncovými hydroxylovými skupinami. So stúpajúcou molekulovou hmotnosťou polyalkoholovej zložky klesá potrebné množstvo zložky izokyanátovej. V praxi pripadajú k úvahe hlavne polyéteralkoholy a polyesteralkoholy. Polyesteralkoholy sa pripravujú polyesterifikáciou dikarboxylových kyselín a prebytku diolov, aby konce reťazcov boli obsadené skupinami hydroxylovými. Polyéteralkoholy sa pripravujú polymeráciou propylénoxidu alebo jeho zmesi s etylénoxidom. Podľa iniciátora sa získané produkty líšia funkčnosťou [9].

2.5.2. Polyuretány a polyadícia

Z diizokyanátov a diolov vzniká polyadičnou reakciou pri presune vodíku lineárny polyuretán. Polyadícia je zvláštnym prípadom polykondenzácie, pri ktorej nedochádza súčasne s rastom molekuly k odštepovaniu nízkomolekulárneho produktu. Je to teda stupňová polyreakcia, pri ktorej prebieha tvorba makromolekúl adíciou dvojfunkčných alebo viacfunkčných reakčných partnerov, bez odštepovania nízkomolekulárneho produktu [10].

Zloženie konečného produktu (polyaduktu) sa nelíši od zloženia východzej zmesi. Polyadícia (Obr.5) poskytuje štruktúru základného článku produktu odlišnú od štruktúry východzích látok [11].



Obr.5: Polyadičná reakcia vzniku polyuretánu. Čerpané z [12]

2.5.3. Vlastnosti polyuretánov

V prípade zlúčenín viac než dvojfunkčných možno pripraviť polyméry s rôznym stupňom zosieťovania a rozvetvenia. Tak vznikajú syntetické látky, ktoré sa svojimi fyzikálnymi vlastnosťami menia od mäkkých elastomérov až po tvrdé alebo aj krehké, teplom tvrditeľné plastické hmoty.

Zmenou stupňa rozvetvenia je teda teoreticky možné pripraviť plastické hmoty akéhokoľvek typu od termoplastov až po termosety. K jemnejšiemu odstupňovaniu fyzikálnych vlastností ešte prispieva možnosť rôzne obmieňať organické skupiny medzi uretanovými skupinami [7].

Vďaka jedinečnej kombinácii vlastností sa dajú pripraviť polyuretány s veľkou pevnosťou, vysokou tvrdosťou, vysokými modulmi a vysokou pružnosťou. Elastomér je obvykle popisovaný ako materiál charakterizovaný vysokou pružnosťou, teda po značnej mechanickej deformácii a následnom odťažení je schopný sa do značnej miery vrátiť do pôvodného tvaru. Vyplýva to z jeho špecifickej molekulárnej štruktúry, skladajúcej sa v prirodzených podmienkach z dlhých lineárnych pružných reťazcov. Tie sú spojené v určitých intervaloch sieťovaním buď chemickými väzbami alebo fyzikálnymi väzbami s mechanickými zapleteniami. Tieto zapletenia reťazcov sa považujú za primárnu príčinu malej pružnosti prítomnej v nevulkanizovanom kaučuku. Niektoré elastomerné uretány sú výnimočne odolné voči treniu a obrusovaniu spolu s pružnosťou a celkovou odolnosťou k väčšine typov organických látok. Ich slabou stránkou je, že takmer neodolávajú hydrolýze. Toto obmedzenie nie je vždy tak významné, avšak odolnosť jednotlivých polyuretánov vo vodnom prostredí musí byť vždy starostlivo ohodnotená. Polyuretánové reťazce na rozdiel od väčšiny molekulárnych reťazcov kaučukov obsahujú veľké množstvo polárnych skupín. Tieto skupiny sú voľne zoradené vedľa seba a tvoria veľmi silné chemicko-fyzikálne väzby, zabraňujúce reťazcom, pri aplikovanom napätí, vzájomný posun po sebe a má za následok veľmi vysoké moduly elastomérov. So zvýšením teploty sú vlastnosti elastomérov závislé na stabilite sieťovania a od fyzikálno-chemických väzieb, ktoré sú po dodaní určitej energie relatívne ľahko narušiteľné. A teda sila vlastností s rastúcou teplotou klesá. Je dôležité zdôrazniť, že PU elastoméry si zachovávajú aj pri veľmi vysokých tvrdostiach značné množstvo pružnosti, oproti konvenčným elastomérom, ktoré ju pri tvrdostiach väčších než 75 IRHD značne strácajú [8].

2.5.4. Elektrické vlastnosti

PU sú obvykle klasifikované ako prirodzene polárne a z toho dôvodu majú určitý hydrofilný charakter, ktorý má za následok pohlcovanie vlhkosti z atmosféry. Z dôvodu jeho húževnatosti a vysokej pružnosti, sa uplatní v aplikáciách ako termoplast v plášti

káblov. Chemické zloženie použitého viacmocného alkoholu môže ovplyvniť elektrické vlastnosti kvôli jeho hydrofilnosti [8].

2.5.5. Použitie polyuretánov

Polyuretány sú veľmi významným materiálom so širokým využitím. Použitie týchto polymérov je natoľko všestranné, koľko je variácií východiskových látok. Výsledný sortiment materiálov je teda veľký. Vo všeobecnosti sa polyuretány rozdeľujú na lineárne PU, PU kaučuky, PU peny, PU laky a PU lepidlá. PU peny sa ďalej rozdeľujú na tuhé, polotuhé a mäkké respektíve pružné penové hmoty.

Použitie polyuretánov hlavne plastomérnych je v oblasti vstrekovania a často sa spracúvajú aj lisovaním, používajú sa v elektrotechnike, a sú vhodné materiály na súčasti rôznych prístrojov. Lahčené hmoty, mäkké polotuhé a tuhé sú dosť využívané v doprave, nábytkárstve, izolačné hmoty v stavebníctve, rôzne výplňové materiály. Veľký význam majú aj ako sendvičové materiály, kde tvoria výplňovú vrstvu ako tuhé peny. Z konštrukčného hľadiska majú veľký význam lepidlá, ktorých najväčšou prednosťou je možnosť ich použitia na veľmi hladkých a nepórovitých materiáloch. Patria sem aj samovulkanizovateľné tmely na báze PU. Ďalej ako činidlá zabraňujúce vnútornej zmene farby v penovitých hmotách a hmoty pre povrchovú ochranu priemyselných zariadení vo vonkajších podmienkach [13].

Polyuretánové elastoméry sú teraz široko uplatňované ako podložky do podláh v automobiloch. Objem a vysoká hustota sú primárne vlastnosti potrebné pre pohlcovanie zvuku a redukciu hladiny hluku v interiéri automobilu. Používajú sa taktiež v aplikáciách, kde je dôležitý rozsah teplôt použiteľnosti - 30 do + 80 °C, s malou zmenou v celkovej tuhosti.

Samozrejmosťou je textil, polyuretán známy ako Perlon U alebo významné vlákno Spandex. Špeciálnou oblasťou použitia polyuretánov je biomedicína. A to ako chirurgické lepidlá, vlhké a klasické hojenie rán a špeciálne náplasti vo forme nosnej netkanej alebo membránovej fólie. Do popredia sa dostáva využitie PU ako materiálov in vitro. A to ako stenty, stentgrafty, intraprostatické špirály a filtre do dutej žily a ďalšie špeciálne pomôcky [14].

2.6. Roztoky polymérov

Roztok je sústava dvoch alebo viacerých látok, ktoré sú navzájom dokonale premiešané a tvoria z fyzikálneho hľadiska homogénny systém.

Roztoky polymérov sa delia na dva základné typy, koncentrované a zriedené roztoky, líšiace sa diametrálne svojou štruktúrou aj vlastnosťami. Prechod medzi nimi tvoria stredne koncentrované roztoky [15].

Zriedené roztoky polymérov sú analógiou zriedených roztokov nízkomolekulárnych látok. Jednotlivé solvatované molekuly sú v nich od seba oddelené a pohybujú sa nezávisle na sebe. Podstatný rozdiel je však v tom, že hranica zriedenosti roztoku polyméru závisí nielen na jeho chemickej konštitúcii, ale, a to ešte viac, na veľkosti jeho makromolekúl. Čím menší je rozmer rozpustených makromolekúl, tým nižšia je koncentračná hranica, pod ktorú je možné roztok považovať za zriedený. Rozmery lineárnej makromolekuly v roztoku závisia na jej relatívnej molekulovej hmotnosti, resp. polymeračnom stupni a jej konformačnej tuhosti, danej chemickou stavbou jej monomérnej jednotky. Čím ohybnejšie sú reťazce, tým expandovanejšie a teda rozmernejšie sú solvatované statické kĺbká v roztokoch. Koncentrované roztoky polymérov sa vyznačujú extrémne vysokými viskozitami, čoho príčinou sú vzájomné zapletenia polymérnych reťazcov. Miesta ich zapletenia sú vlastne fyzikálnymi uzlami siete tvorené početným súborom chemicky neviazaných makromolekúl. Zapletenie makromolekúl dodáva koncentrovaným roztokom polyméru elastickú zložku chovania, takže sa nejedná o kvapaliny viskózne, ale o kvapaliny viskoelastické [15].

2.6.1. Roztoky vysokomolekulárnych neelektrolytov

V zriedených roztokoch sú makromolekuly od seba dostatočne vzdialené, takže každé makromolekulárne kĺbko je obklopené len molekulami rozpúšťadla. V roztoku sa vyskytujú rôzne zvinuté reťazce, ktorých konformácia sa mení u každej makromolekuly s časom. Tepelný pohyb a otáčavosť jednotlivých článkov sú do značnej miery ovplyvnené priestorovými zábrami. Stupeň zvinutia makromolekulárneho kĺbka v roztoku závisí na afinite segmentu makromolekulárneho reťazca k rozpúšťadlu.

Tá je výsledkom troch čiastkových interakcií [16]:

- § polymér - polymér
- § polymér - rozpúšťadlo
- § interakcií medzi molekulami rozpúšťadla

2.6.2. Klasifikácia rozpúšťadiel

Kvalitatívne možno rozlíšiť dva druhy rozpúšťadiel: dobré a zlé rozpúšťadlá.

Dobrymi rozpúšťadlami sú zlúčeniny, ktoré sú vysoko kompatibilné s polymérom a v nich segmenty reťazca vyhľadávajú kontakt s rozpúšťadlom. Stredná vzdialenosť koncov, a teda aj objem kĺbka sa zväčšuje. Dobré rozpúšťadlo poznáme podľa toho, že sa rozpustením polyméru výrazne zvýši jeho viskozita. V tomto prípade dôjde k silnému zväčšeniu kĺbka, k jeho expanzii [16,17].

V zlom rozpúšťadle je kĺbko viac zvinuté, pretože dochádza skôr k vytvoreniu kontaktov medzi jednotlivými segmentmi makromolekuly než k ich styku s molekulami rozpúšťadla [16]. Zlé rozpúšťadlo poznáme tak, že jeho viskozita stúpne nevýrazne. U zlých rozpúšťadiel dochádza k zhľukovaniu segmentov reťazcov do intramolekulárnych agregátov. Teda dochádza ku kontrakcii, ktorá sa prejavuje tesným zbalením kĺbka [17].

Ideálne alebo theta rozpúšťadlá, sú tie, ktoré s polymérom interagujú tak, že eliminujú expanziu jeho kĺbiek vplyvom ich vlastného vylúčeného objemu. Takého chovania sa dosiahne len za určitých podmienok. Kvalita rozpúšťadla sa mení s teplotou. Vhodná podmienka pre danú dvojicu polymér - rozpúšťadlo existuje pri jedinej teplote - tzv. theta - teplote. Pri vyšších teplotách sa kĺbko rozvinie, pod touto teplotou kĺbko svoj objem znižuje [16,17].

2.6.3. Polyelektrolyty

Sú vysokomolekulárne látky, ktoré obsahujú postranné skupiny schopné elektrolytickej disociácie. Disociáciou vzniká makroión s veľkým počtom elementárnych nábojov a príslušného počtu malých iónov opačného náboja.

Častice (makromolekuly) v roztokoch teda nesú elektrický náboj, ktorý vznikol disociáciou. Podľa povahy skupín schopných disociácie sú rozdeľované:

- § polyelektrolyty obsahujúce kyslé skupiny $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$
- § polyelektrolyty bážické, obsahujúce len zásadité skupiny $-\text{NH}_3^+$
- § amfoterné polyelektrolyty, ktoré obsahujú v postranných reťazcoch zásadité aj kyslé skupiny

Pomery v molekule sú však zložité, lebo dve rovnaké skupiny v jednej molekule môžu mať rôznu hodnotu disociačnej konštanty, ak má ich najbližšie okolie v reťazci rôznu chemickú štruktúru, okrem toho, nie sú dve skupiny v tej samej molekule dostatočne vzdialené, môžu navzájom ovplyvňovať veľkosť svojich disociačných konštánt[16].

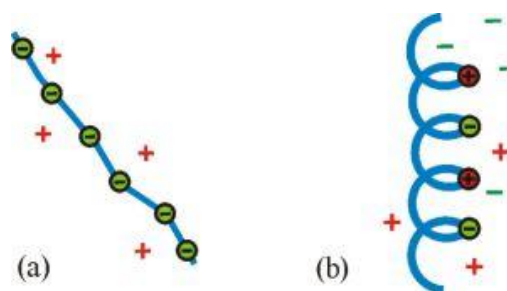
2.6.4. Roztoky vysokomolekulárnych elektrolytov

Lineárne makromolekuly

- obsahujú len náboje rovnakého znamienka, len veľmi málo sa zvinujú do kľbka a v zriedených roztokoch existujú skôr len vo forme narovnaného reťazca (*obr.6a*). Je to spôsobené veľkými odpudivými silami medzi súhlasne nabitými skupinami. Odpudivé účinky elektrostatických síl do istej miery zoslabujú disociáciou vzniknuté protiióny. Ak je do roztoku pridaný nízkomolekulárny elektrolyt, stúpa iónová sila roztoku, iónová atmosféra okolo nabitých skupín sa stláča a môže sa prejavíť vplyv tepelného pohybu na zvinutie makromolekuly v kľbko.

Amfoterné makromolekuly

- u nich súčasne existujú náboje kladné aj záporné, ktoré na sebe pôsobia príťažlivými silami, reťazec sa zvinuje do útvaru, ktorého podoba je určená spôsobom striedania nábojov pozdĺž reťazca (pravidelné striedanie - skrutkovica – viz. *obr.6b*). Nízkomolekulárne ióny opäť odrážajú vplyv nabitých skupín makromolekuly na jej tvar; prídavkom elektrolytu sa i v tomto prípade priblíži reťazec normálnemu stupňu zvinutia, charakteristické pre nenabitú makromolekulu [16].



Obr.6: Lineárna a amfoterná molekula

2.6.5. Vlastnosti roztokov makromolekúl

Štúdium viskozity roztokov lineárnych polymérov poskytuje informácie o tvare a chovaní makromolekúl v roztokoch. Viskozita zriedených roztokov je tým väčšia, čím väčší je objem makromolekulárneho kľbka. V dobrom rozpúšťadle kľbko bobtná a viskozita roztoku rastie, nízka viskozita zriedeného roztoku naopak svedčí o tom, že afinita polyméru k rozpúšťadlu nie je príliš veľká. Viskozita koncentrovanejších roztokov rastie rýchlejšie. Je to možné vysvetliť vznikom prechodných asociačných spojov medzi jednotlivými reťazcami. Na rozdiel od zriedených systémov je viskozita roztokov polymérov v špatných rozpúšťadlách väčšia než v dobrých, čo je dôsledkom asociácie medzi jednotlivými makromolekulami [16,17].

2.7. Viskozita

Viskozita je veličina charakterizujúca vnútorné trenie kvapalín. Ak preteká kvapalina trubicou, nepostupujú všetky jej častice v určitom priereze rovnakou rýchlosťou. A to z toho dôvodu, že vlastné vnútorné kohézne sily súdržnosti medzi časticami na povrchu kvapaliny sú spravidla menšie než príťažlivé sily medzi časticami na povrchu kvapaliny a časticami tvoriacimi vnútorný povrch tuhej trubice, ktorou kvapalina preteká.

Vplyvom adhézie ku stene je rýchlosť prúdenia u styku kvapaliny s pevnou látkou nulová. Rýchlosť prúdenia sa spojito mení so vzdialenosťou od steny od nuly po maximálne hodnoty. Vplyvom rozdielnej rýchlosti nastáva medzi týmito vrstvami trenie. Trecia sila vzniká medzi vrstvami rovnobežne sa pohybujúcimi. Vzniknuté napätie sa nazýva dotyčnicové a označuje sa τ . Podľa Newtonovho zákona je dotyčnicové napätie úmerné rýchlostnému gradientu dv/dy .

Platí teda vzťah:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy}, \quad (2)$$

Kde dy je vzdialenosť jednotlivých vrstiev [m], dv je rozdiel rýchlostí vrstiev [m.s^{-1}] a τ je dotyčnicové napätie pôsobiace na jednotkovú plochu kvapaliny pri vzájomnom posune dvoch paralelných vrstiev kvapaliny [Pa]. Konštanta úmernosti η je tzv. dynamická viskozita [Pa.s]. Dynamická viskozita je teda schopnosť tekutiny prenášať dotyčnicové napätia.

Kinematická viskozita je definovaná vzťahom ν :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (3)$$

Kde η je dynamická viskozita [$\text{Nm}^{-2}.\text{s}$], a ρ je hustota látky [kg.m^{-3}]. Jednotkou kinematickej viskozity je $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Newtonov vzťah (2) neplatí pre všetky kvapaliny. Kvapaliny, pre ktoré vzťah platí sú označované ako newtonovské. U týchto kvapalín je pri konštantnej teplote a tlaku viskozita tiež konštantná. Kvapaliny, pre ktoré vzťah (2) neplatí sú označované ako nenewtonské. Sú to napr. plastické látky, suspenzie, gély, roztoky polymérov a polymérne taveniny. U týchto kvapalín je viskozita závislá nielen na teplote a tlaku, ale tiež na molekulovej hmotnosti polyméru a na koncentrácii [18, 19].

2.8. Elektrická vodivosť roztokov

Elektrická vodivosť roztokov je základná aditívna vlastnosť roztokov elektrolytov. Elektrolyty sú kvapaliny, ktoré vedú elektrický prúd, napr. vodné roztoky kyselín, zásad a solí. Pri rozpúšťaní kyselín, zásad a solí v polárnom rozpúšťadle dochádza k vzniku iónov pôsobením molekúl rozpúšťadla.

Tento jav sa nazýva elektrolytická disociácia napr.(4)



Ak zavedieme do roztoku elektródy, ktoré sú spojené s vonkajším zdrojom elektrického prúdu, vznikne elektrické pole, ktoré vyvoláva usmernený pohyb iónov. Ióny nesúce kladný náboj sa pohybujú smerom k zápornej elektróde a ióny nesúce záporný náboj smerom ku kladnej elektróde. Oba druhy iónov prenášajú behom pohybu elektrický náboj, a to je príčinou elektrickej vodivosti roztokov [18,20].

Elektrická vodivosť elektrolytu je závislá na množstve iónov obsiahnutých v danom roztoku, tj. na ich koncentrácii, ďalej na veľkosti náboja jednotlivých iónov, na teplote roztoku a na pohyblivosti iónov v elektrickom poli. Z týchto dôvodov nie je elektrická vodivosť rôznych roztokov priamo porovnateľná. Aby bolo možné porovnať vodivosť rôznych elektrolytov, bola zavedená merná vodivosť S , čo je vodivosť kocky roztoku o hrane 1cm. Jej jednotkou je $S \cdot cm^{-1}$ [18, 21].

Merná elektrická vodivosť je definovaná vzťahom (5)

$$S = \frac{1}{r}, \quad (5)$$

kde r je merný elektrický odpor (rezistivita).

Merný elektrický odpor r je elektrický odpor vodiča dĺžky l a prierezu S . Je definovaný vzťahom

$$r = R \cdot \frac{S}{l}, \quad (6)$$

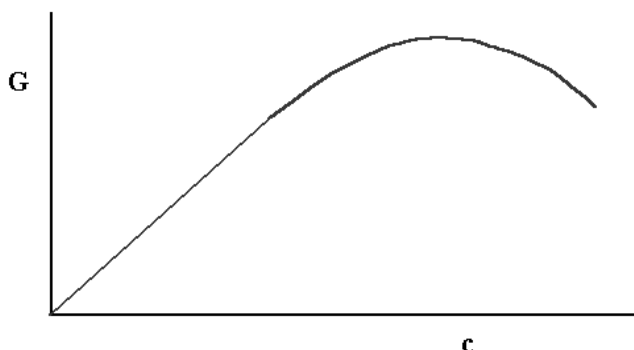
kde R je elektrický odpor [Ω], S je plocha [m^2] a l je dĺžka [m]. Jednotkou merného elektrického odporu je $\Omega \cdot m$ [19].

Bežné polyméry sú dielektriká, avšak ich vodivosť nie je úplne nulová. Absolútnym nevodičom je len vákuum. Prídavkom niektorých prísad alebo syntézou polymérov so špeciálnou štruktúrou možno získať polovodivé polymérne systémy. Mechanizmus elektrickej vodivosti polymérov nie je úplne objasnený a jednotný mechanizmus tu pravdepodobne neexistuje. Možnými nositeľmi náboja sú u polymérov

ióny, elektróny a diery. U nepolárnych úplne čistých polymérov by preto vodivosť mala byť prakticky nulová. Veľmi malá vodivosť nepolárnych polymérov i o niečo väčšia vodivosť polymérov polárnych je väčšou časťou spôsobená iónmi prítomnými vo forme prímiesí, napr. nečistôt z výroby, vlhkosťou apod. [22].

Pohyblivosť iónov v roztoku nie je príliš rozdielna s výnimkou iónov H^+ a OH^- . Pohyblivosť vodíkových katiónov a hydroxidových aniónov je spôsobená vodíkovými väzbami vo vodných roztokoch. Tieto ióny sa nemusia vôbec pohybovať v roztoku, ich premiestnenie je dôsledok preskupenia vodíkových mostíkov pod vplyvom elektrického poľa.

V zriedených roztokoch (do 100 mg/l) vodivosť roztoku rastie lineárne s koncentráciou iónov v roztoku. V koncentrovanejších roztokoch klesá disociácia molekúl, narastá interakcia silových polí iónov, tvorba iónových atmosfér a súčasne rastie hustota i viskozita roztoku. Pri vysokých koncentráciách silných elektrolytov sa katión a anión môžu dostať do takej tesnej blízkosti, že vplyvom elektrostatických síl sa vzájomne pritiahnu a vytvoria nevodivú molekulu. Závislosť vodivosti na koncentrácii elektrolytu vykazuje maximum, po ktorom nastáva pokles vodivosti (*Obr. 7*) [23].



Obr.7: Závislosť vodivosti na koncentrácii elektrolytu

2.9. Stabilita roztokov makromolekúl

Roztoky makromolekúl sa stabilitou podobajú pravým roztokom. Aby došlo k vylúčeniu ďalšej fáze, je nutné znížiť vhodným zásahom rozpustnosť polyméru. Zníženie rozpustnosti je možno dosiahnuť:

- § znížením teploty, ak je rozpúšťanie endotermné
- § prídavkom tretej zložky - zlého rozpúšťadla alebo elektrolytu vo veľkej koncentrácii

Lineárne polyméry sa vylučujú z roztoku ako koncentrovaná fáza v rôznych formách: kvapôčok - koacervácia, vločky - flokulácia alebo ako gél [24].

2.9.1. Rozpúšťanie polymérov

O rozpustnosti vysokomolekulárnej látky v určitom rozpúšťadle rozhoduje polarita. Makromolekuly so silno polárnymi skupinami sa rozpúšťajú v polárnych rozpúšťadlách, nepolárne polyméry sa rozpúšťajú v nepolárnych rozpúšťadlách [24].

Pre rozpustné polyméry existuje často kritická rozpúšťacia teplota, pod ktorú sa systém rozdeľuje na dve fázy: nerozpustený, nabobtnaný polymér a takmer čisté rozpúšťadlo [9].

Rozpúšťanie je stavová zmena, a teda je určená prírastkom entropie a zmenou vnútornej energie. Snaha systému po zmene stavu je tým väčšia, čím väčší je dosiahnutý prírastok entropie a úbytok vnútornej energie. Naopak prírastok vnútornej energie a úbytok entropie znamená, že zmena stavu nenastane. O zmene stavu rozhoduje, ktorý z príspevkov (ΔH alebo $T\Delta S$) je väčší [17].

Z termodynamického hľadiska je výrazom afinity polyméru k rozpúšťadlu zmena Gibbsovej energie, vyvolaná vzájomným pôsobením molekúl rozpúšťadla na elementy makromolekulového reťazca. Termodynamickou podmienkou vzájomnej miešateľnosti dvoch kvapalín, alebo rozpustnosti amorfného polyméru v rozpúšťadle je záporná hodnota zmeny Gibbsovej energie pri zmiešavaní za konštantnej teploty a tlaku:

$$\Delta G_{\text{zmieš}} = \Delta H_{\text{zmieš}} - T\Delta S_{\text{zmieš}} < 0 \quad (7)$$

$\Delta G_{\text{zmieš}}$ Gibbsova zmiešavacia energia ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)

$\Delta H_{\text{zmieš}}$ zmiešavacia entalpia ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)

$\Delta S_{\text{zmieš}}$ zmiešavacia entropia ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$)

T teplota (K)

Pri rozpúšťaní vždy rastie voľnosť pohybu molekúl rozpúšťanej látky, teda rastie entropia. Rozpúšťanie bude prebiehať aj vtedy, keď nebude sprevádzané žiadnou zmenou vnútornej energie. Ak bude vnútorná energia klesať (exotermné rozpúšťanie), tak sa hnacia sila rozpúšťania ešte zvýši. U endotermného rozpúšťania so zvýšením vnútornej energie sa hnacia sila rozpúšťania zmenší v závislosti na zvyšovaní ΔH . K ustáleniu rozpúšťania dôjde, až keď sa hodnota ΔH bude rovnáť alebo presiahne hodnotu $T\Delta S$.

Makromolekuly obecne, aj keď sú kryštalické, nie sú uložené tak tesne ako molekuly v pravidelne usporiadanom kryštáli nízkomolekulárnej zlúčeniny. Z tohto dôvodu prenikajú molekuly rozpúšťadla medzerami tiež do vnútra polyméru a spôsobujú tam parciálnu solváciu úsekov reťazca. Vzhľadom k pomalosti procesu rozpúšťania na rozhraní majú molekuly dostatok času k tomu, aby prenikli celým preparátom, takže polymér najprv značne nabobtná, a to hlavne v prípade, keď neurýchľujeme difúziu rozpúšťaných makromolekúl od rozhrania miešaním. Difúzia molekúl rozpúšťadla do polyméru prebieha rýchlejšie než rozpúšťanie makromolekúl a ich difúzia do rozpúšťadla, ktorá je spomalená tým, že rozpustené makromolekuly silno zvyšujú viskozitu prostredia, o to viac o čo je lepšie rozpúšťadlo. Ak preparát polyméru zotrvá nejaký čas v rozpúšťadle, dá sa pozorovať prechod od nabobtnaného gélu cez silno viskózný roztok k zriedenému roztoku [17].

2.9.2. Koncentrácia polyméru v roztoku

Pre presné definovanie roztoku, musíme poznať jeho koncentráciu, ktorá udáva hmotnostné alebo objemové množstvo rozpustenej látky v určitom hmotnostnom alebo objemovom množstve roztoku rozpúšťadla. Teda koncentrácia udáva vzájomný hmotnostný pomer alebo objemový pomer jednotlivých zložiek roztoku [25].

2.10. Molekulová absorpčná spektrometria

Z dôvodu bližšieho určenia konkrétnych chemických skupín v materiáloch sa používajú rôzne metódy. Jednou z najdostupnejších je aj infračervená spektrofotometria. Na základe takejto analýzy môžeme určiť, či po nejakej chemickej úprave alebo inom zásahu do materiálu došlo k naviazaniu určitého typu skupín, alebo k určitej zmene konformácie a konštitúcie. Ak je zloženie materiálu známe na molekulárnej úrovni, je možné zistiť aj množstvo jednotlivých naviazaných atómov a skupín atómov [26].

2.10.1. Princíp molekulovej absorpčnej spektrometrie v IČ oblasti

Infračervená spektrometria sa zaoberá meraním a vyhodnocovaním absorpčných spektier molekúl, absorbujúcich žiarenie o vlnovej dĺžke 800nm-100μm, teda o vlnopočte 12000– 10 cm⁻¹. Pri absorpcii žiarenia dochádza k zvýšeniu vibračných a rotačných stavov molekuly.

Infračervené žiarenie možno rozdeliť na oblasti žiarenia blízke NIR, ktoré nadväzuje v oblasti viditeľného žiarenia, stredné oblasti MIR, a vzdialené oblasti FIR. Žiarenie vzdialenej infračervenej oblasti vyvoláva zmenu rotačných stavov molekúl, u ktorých je potrebná malá energia, pri pôsobení žiarení strednej a blízkej infračervenej oblasti dochádza k vibračne - rotačným prechodom, keď sa mení súčasne vibračný i rotačný stav molekuly. Pri interpretácii infračervených spektier sledujeme tri hlavné charakteristiky: polohu a tvar absorpčných pásov, počet pásov a ich intenzitu [26].

2.10.2. Vibrácie molekúl

a) Dvojatómová molekula

Vibračný pohyb dvojatómovej molekuly je možno v prvom priblížení popísať s použitím platných vzťahov pre harmonický oscilátor. V tomto priblížení je energia vibračného pohybu daná vzťahom:

$$E_v = h \cdot n \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (8)$$

kde v je frekvencia vibrácie a v je vibračné kvantové číslo, ktoré môže nadobúdať celočíselných hodnôt $0,1,2,\dots$. Vibračná energia molekuly je teda kvantovaná (nadobúda len diskretných hodnôt). Pre frekvenciu v bol odvodený výraz:

$$n = \frac{1}{2p} \sqrt{-\frac{k}{M_r}} \quad (9)$$

kde k je silová konštanta väzby a M_r je redukovaná hmotnosť vibrujúcich atómov o hmotnosti m_1 a m_2 :

$$M_r = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (10)$$

Frekvencia vibrácie biatomickej molekuly teda závisí na sile priťahujúcej atómy, teda na type chemickej väzby, a na druhu (hmotnosti) vibrujúcich atómov. Dosadením vzťahu pre v do rovnice pre energiu vibračného pohybu získame výraz:

$$E_v = \frac{h}{2p} \sqrt{\frac{k}{M_r} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)} \quad (11)$$

Pri vibrácii dochádza k vychýleniu atómov z rovnovážnej polohy, v ktorej vzdialenosť atómov r_0 o vzdialenosť Δr ($\Delta r = r - r_0$).

Ak dodáme molekule potrebnú energiu vo forme elektromagnetického žiarenia s energiou $E_{\text{žiarenia}} = h \nu_{\text{žiarenia}}$, dôjde k prechodu medzi vibračnými hladinami, ak energia žiarenia $E_{\text{žiarenia}} = \Delta E$, znamená to $\nu_{\text{žiarenia}} = \nu$.

b) Polyatómová molekula

Viacatómová molekula - možno ju popísať mechanickým modelom ako sústavu hmotných bodov (atómov) viazaných silami chemických väzieb.

Vibrácie polyatómovej molekuly je zložitá forma kmitavého pohybu, ktorý možno popísať ako súčet jednoduchých harmonických pohybov, tzv. normálnych vibrácií. Pri normálnej vibrácii všetky atómy v molekule vibrujú s rovnakou frekvenciou v rovnakej fáze, ale s rôznymi amplitúdami. Každá normálna vibrácia molekuly je

charakterizovaná určitou frekvenciou, a ďalej smerom a veľkosťou výchylky jednotlivých atómov, pričom ťažisko sústavy atómov nevibruje. Počet normálnych vibrácií pre danú molekulu je daný počtom jej vibračných stupňov voľnosti.

Existujú dva druhy vibrácií, valenčné a to symetrické a antisymetrické resp. asymetrická, a deformačné vibrácie. Ak má molekula alebo skupina atómov rovinu symetrie, možno rozlíšiť deformačné vibrácie na rovinné a mimorovinné [26].

2.10.3. Aktivita vibrácie

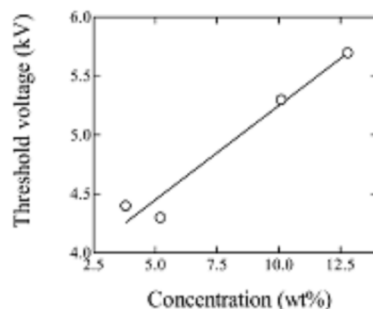
Podľa zákonov elektrodynamiky a kvantovej mechaniky sa vibračná energia väzby (molekuly) môže zvýšiť absorpciou elektromagnetického žiarenia len vtedy, ak sa mení pri vibrácii jej dipólový moment $\vec{\mu}$. Dipólový moment je vektor, ktorého veľkosť závisí na distribúcii kladných a záporných nábojov v molekule. Tieto vibrácie sú označované ako aktívne v infračervenom spektre. Ak nedochádza k jeho zmene, napríklad ako v prípade homonukleárných biatomických molekúl, molekula neabsorbuje infračervené žiarenie. Celkový dipólový moment molekuly a jeho zmeny pri vibrácii súvisia so symetriou molekuly. Vibrácie lokalizované do určitej časti molekuly, ktorá vibruje relatívne nezávisle od zvyšku molekuly, sa nazývajú charakteristické vibrácie. Pás v absorpčnom spektre odpovedajúci tejto vibrácii poskytuje informáciu o existencii takej skupiny v molekule, alebo aj o vplyve ostatnej časti molekuly na túto skupinu [26].

2.11. Elektrostatické zvlákňovanie roztokov PU a nanovlákná z PU

V [27] bol elektrostaticky zvláknený polyuretán zložený z poly(tetrametylenoxid)glykolu, cykloalifatického diizokyanátu a asymetrického diamínu, avšak bol pripravený ako predpolymér. Pôvodný predpolymérny roztok bol zriedený dimetylformamidom (DMF), a boli pripravené roztoky o koncentracii v rozsahu od 2,5 až 17,7hm.% obsahu polyméru. Roztoky boli pripravené jemne miešané najmenej 3 hodiny a v rovnaký deň elektrostaticky zvláknené pri teplote miestnosti. Zvláštna starostlivosť bola venovaná zamedzeniu styku roztokov so vzdušnou vlhkosťou, pretože polyuretánové močoviny ľahko koagulujú vo vodnom prostredí.

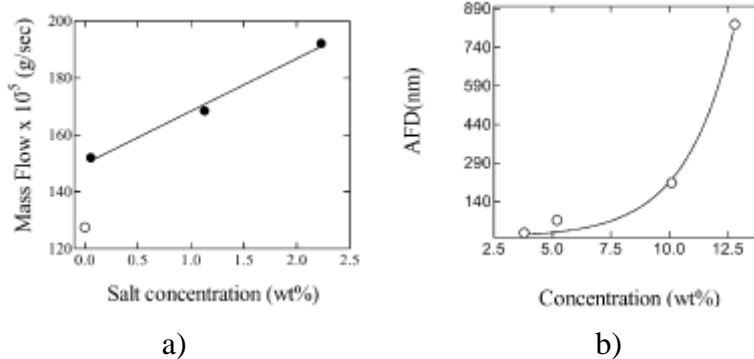
Koncentrácie roztokov sa pohybovali v rozsahu 2,5 – 21,2hm. %. Najvyššie dosiahnutá úspešné zvláknená koncentrácia bola 12,8 hm. % pri teplote miestnosti. V koncentráciách pod 3,8 hm.% však už dochádzalo k sprejovaniu, to znamená, že prúd polyméru bol nestabilný a rozbil sa na kvapôčky. Viskozita odpovedajúca zvláknenému rozsahu koncentrácií, čiže 3,8 - 12,8hm.% roztokov v príslušnom rozmedzí im odpovedala v rozsahu $0,015 - 1,63 \text{ N.s.m}^{-2}$, povrchové napätie okolo $0,032 \text{ N.m}^{-1}$, konduktivita $0,4 \cdot 10^{-3} - 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ A.V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Na (Obr.8) je zobrazené nutné elektrické napätie potrebné k tvorbe polymérneho prúdu, z grafu plynie, že potrebné aplikované elektrické napätie je funkciou koncentrácie. Keďže koncentrácia je ekvivalentom viskozity, tak so zvýšením viskozity, sa zvyšuje aj požiadavka na veľkosť elektrických síl potrebných na prekonanie povrchového napätia a viskoelastických síl polymérneho prúdu.



Obr.8: Závislosť koncentrácie a minimálneho aplikovaného napätia nutného na iniciovanie elektrostatického zvlákňovania

Za účelom poznania vplyvu náboja, byla do roztoku pridaná soľ (triethylbenzylammonium chlorid). Zmena hmotnostného prietoku v závislosti na koncentrácii soli je v (Obr.9a) a , kde s pridaním malého množstva soli je možno pozorovať výrazné zvýšenie hmotnostného prietoku.



Obr.9: a) zmena hmotnostného prietoku na koncentrácii soli, b) závislosť AFD na koncentrácii polyméru v roztoku

2.11.1. Vplyv parametrov na morfológiu a priemer vlákien:

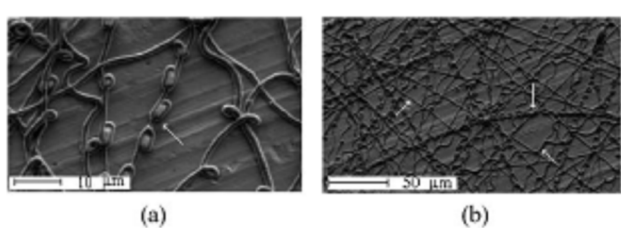
- Koncentrácia

Zvýšená koncentrácia mala za následok vlákna s väčšími priermi. Závislosť AFD na koncentrácii roztoku vykazovala priebeh, aproximovaný podľa vzorca (*Obr.9b*):

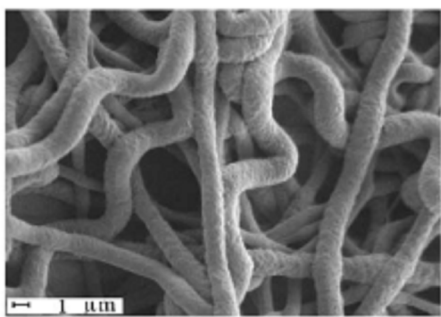
$$AFD = (\text{koncentrácia})^3$$

kde AFD je priemerný vláknový priemer. Z toho vyplýva, že koncentrácia hrá dôležitú rolu pri určovaní priemeru vlákien. Avšak je dôležité podotknúť, že bol spracovávaný polymér o jedinej molekulovej hmotnosti.

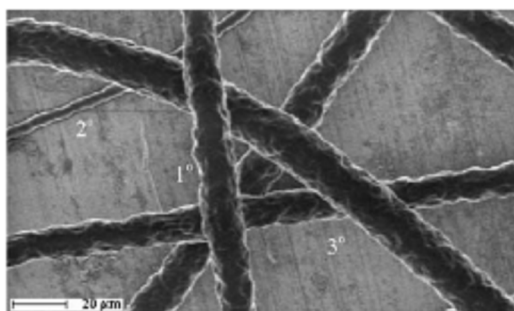
Morfológia vlákien nebola jednotná ani v prípade koncentrácie ani v prípade procesnej teploty. Vplyv vysokej koncentrácie vykazoval tri rôzne distribúcie priemerov vlákien, taktiež sa tu objavila vlnitosť, avšak rovnomernosť vlákien (*Obr.10*).



Obr.10: Vlákna zvláknené pri vyššej koncentrácii pri teplote miestnosti



Obr.11: Vlákna zvláknené pri $T=70^{\circ}\text{C}$ a $c=21,2\text{ hm.}\%$



Obr.12: Vlákna zvláknené pri teplote miestnosti, a $c=12,8\text{ hm.}\%$

Na druhej strane, však vlákna získané z nízkych koncentrácií (5,2 hm.%) roztoku vykazujú v morfológii koráliky a taktiež sú jemnejšie. Priemerná veľkosť korálikov je 700 nm.

- Teplota roztoku

Teplota je kľúčovým parametrom ovplyvňujúcim štruktúru vlákien a ich zvlákniteľnosť. Obrázok 9 sú vlákna zvláknené z koncentrácie roztoku 21,2 hm.% pri približne 70 °C a obr.10 sú vlákna z koncentrácie 12,8% a zvláknené pri teplote miestnosti. Vlákna vytvorené pri vyššej teplote majú distribúciu priemeru vlákien jednotnejšiu, približne 1μm. Rýchlosť nanášania vrstvy vlákien pri vyššej teplote je významne vyššia v porovnaní pri teplote miestnosti [27].

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Prvá časť experimentu bola zameraná na vyhodnotenie vhodného medicínskeho polyuretánového materiálu, ochotného tvoriť nanovlákná.

Druhá časť je venovaná skúmaniu chovania polymérneho roztoku pri elektrostatickom zvlákňovaní, sledovať vplyv prímiesí na zvlákňiteľnosť polymérneho roztoku. Nájsť vhodné prímеси umožňujúce spracovanie polymérneho roztoku technológiou elektrostatického zvlákňovania. Stanoviť vplyv zloženia roztokov na vlastnosti roztokov. Určiť najvhodnejšie procesné technologické parametre elektrostatického zvlákňovania. Stanoviť vplyv úpravy materiálu sulfonáciou na vlastnosti roztokov, elektrostatické zvlákňovanie a výsledné nanovláknenné vrstvy.

3.1. Plán experimentu

V tejto práci boli použitý polyuretánový materiál v pevnej forme, resp. ako granulát. Vzhľadom ku konzistencii tohto materiálu, pre ďalšie spracovanie metódou elektrostatického zvlákňovania bolo nutné tento materiál previesť do roztoku. A to prostredníctvom organických rozpúšťadiel N,N-dimetylacetamid a N,N-dimetylformamid, vzhľadom na konkrétny typ polyuretánového materiálu.

3.1.2. Priebeh experimentu

Príprava roztokov:

1.Časť experimentu – Príprava roztokov s príslušnou koncentráciou PU a obsahom vody a soli TEA bromid v rôznych koncentráciách. Vyčleniť z použitých typov PU vhodné pre elektrostatické zvlákňovanie.

2.Časť experimentu – Príprava roztokov o rôznej koncentrácii TEA bromid, vody a s rôznym stupňom sulfonácie. Príprava polymérnych filmov jednotlivých typov PU rôznym stupňom sulfonácie pre infračervenú spektrofotometriu.

§ Zmerať elektrickú vodivosť jednotlivých roztokov

- § Elektrostatické zvlákňovanie pripravených roztokov z povrchu kvapky alebo pomocou metódy Nanospider.
- § Snímanie nanovláknenných vrstiev elektrónovým mikroskopom.
- § Analyzovanie obrazov programom LUCIA G. Meranie priemeru vlákien a plochy nežiadúcich útvarov.

3.2. Použité materiály

Študované boli štyri druhy medicínskych polyuretánov. Tieto materiály sú vhodné pre medicínske aplikácie, pri ich výbere bola v úvahu braná ich biokompatibilita. Následné spracovávanie týchto materiálov ju mohlo značne ovplyvniť, skúmanie takejto problematiky však nebolo zámerom tejto práce.

3.2.1. Tecoflex

Medicínsky polyuretán získaný od firmy *Noveon, Inc.* s obchodným názvom *Tecoflex®*, patrí medzi špeciálne polyméry vhodné pre aplikácie, na ktoré je potrebné použiť polymér vo forme roztoku. *Tecoflex®* konkrétne tvorí rada polymérov líšiacich sa tvrdosťou. Tvrdosť jednotlivých druhov bola kvantifikovaná prostredníctvom Shoreovej stupnice (Albert F. Shore). *Tecoflex®* je alifatický polymér, ktorého základnou zložkou je polyéter. Pre spracovanie boli vybrané dva typy, líšiace sa tvrdosťou a to : *Tecoflex® 60D SG* a *Tecoflex® 93A SG*. Oba materiály majú rovnaké zloženie, rozdiel je len v pomere jednotlivých zložiek, kvôli ovplyvneniu stupňa tvrdosti. Bohužiaľ presné parametre polyméru sa nepodarilo zistiť. Firma len uvádza, že bol vyrobený reakciou hexametyléndiizokyanátu (HMDI), polytetrametylén glykolu (PTMEG) a 1,4 butándiolu. Jednou z výhod je, že v čase nežltnú. Od extrúzných typov sa líšia roztokové tým, že neobsahujú žiadne mazivá. Na spracovateľské vlastnosti značne vplýva hygroskopicita *Tecoflex®-u*, preto je nutné materiál pred akýmkoľvek spracovaním sušiť [28].

3.2.2. Chronoflex

ChronoFlex® je obchodnou značkou firmy CardioTech International, Inc. Pre túto prácu bol použitý konkrétny typ *ChronoFlex® C 80A*, patriaci do skupiny polykarbonátových aromatických termoplastických elastomérov vyvinutých špeciálne

pre medicínske účely. Rovnako ako vyššie uvedený materiál Tecoflex, je diferencovaný svojou tvrdosťou. Tvrdosť polyméru je 80 A čo sa v Shoreovej stupnici radí medzi mäkké materiály. Tieto polyméry vznikajú syntézou reaktívnych monomérov. Výrobca doporučuje pred spracovaním polymérny granulát sušiť k celkovému obsahu vlhkosti 0,01%. Typ *ChronoFlex® C 80A*, výrobca doporučuje sušiť po dobu 3-4 hodín pri rozsahu teplôt 82-93°C. Granulát je šošovkovitého tvaru, a jeho farba je číra alebo jemne zakalená. Má veľmi dobré mechanické vlastnosti, ktoré reprezentuje hlavne vysoká odolnosť v tvorbe trhliniek pri pôsobení tlaku na povrch materiálu [29].

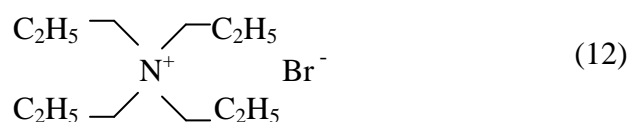
3.2.3. Desmopan

Od firmy Bayer MaterialScience AG pochádzal materiál *Desmopan® 786 S*, patri medzi éter karbonátové termoplastické polyuretány. Tvrdosť materiálu je v Shoreovej stupnici 33D. Tento materiál patrí medzi druhy, ktoré sú vhodné pre vstrekovanie. Medzi jeho výnimočné vlastnosti patrí veľmi dobrá hydrolýza a výborná mikrobionálna rezistencia, vysoká mechanická medza pevnosti a veľmi dobrá flexibilita pri nízkych teplotách. Pri kontakte s rozpúšťadlami dochádza k bobtnaniu, ktoré je v bežných podmienkach vratné, avšak pri pretrvávajúcom kontakte a zvýšenej teplote dôjde k degradácii. Aromatické a polárne alifatické rozpúšťadlá, ako ketóny, estery a halogén- uhl'ovodíky spôsobia výrazné bobtnanie materiálu. Polárne rozpúšťadlá, ako dimetylformamid, tetrahydrofuran alebo N-metyl pyrrolidon rozpustia polymér úplne. Vplyvom alkoholýzy môže dôjsť k porušeniu polyméru, zvlášť pri vysokých teplotách. V bežných teplotách, môže zostať *Desmopan®* v kontakte s vodou (vrátane slanej vody) dlhodobo bez podstatných zmien mechanických vlastností. V horúcej vode éterové typy bobtnajú, vyplývajúce vlastnosti však zostanú konštantné dlhodobo [30].

3.2.4. Použitá soľ

Tetraetyl amónium bromid (TEA Bromid)

Z dôvodu zvýšenia vodivosti a ovplyvnenia procesu elektrostatického zvlákňovania bola pridávaná k polymérom organická soľ od firmy Sigma-Aldrich®, Tetraethylammonium bromide, reagent grade, 98% (12).



Je to biela kryštalická látka, veľmi hydrofilná. Bod tavenia 285°C. Dobre rozpustná vo vode, alkohole a chloroforme. Čo sa týka reaktivity, je stabilný, pri vysokých teplotách sa rozkladá s vylúčením oxidov dusíku, čpavku, brómu, alebo zmesí brómu. Patrí medzi mutagény, ale o jeho karcigennosti neexistuje žiadny dôkaz [31,32].

3.2.5. Použité rozpúšťadlá

Pre jednotlivé polyméry boli použité jednotlivé rozpúšťadlá:

Tecoflex® 60D SG, *Tecoflex® 93A SG*, *ChronoFlex® C 80A* – boli rozpúšťané v N,N-dimetylacetamide, 99 + % (GC), od firmy Sigma-Aldrich. Sumárny vzorec je $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ a bod varu 166°C.

Desmopan® 786 S – rozpúšťaný v N,N-dimetylformamide, p.a. od firmy Lach-ner, sumárny vzorec je $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ a bod varu 153°C.

3.3. Experiment I.

3.3.1. Príprava roztokov k prvému experimentu

Prvý experiment slúžil pre orientačné stanovenie vhodnej koncentrácie polyméru, rozpúšťadla, obsahu soli a vody pre jednotlivé polyméry. Polymérny granulát bol však pred prípravou roztokov sušený 3 hodiny pri teplote 65 °C, a následne umiestnený do exikátoru so silikagelom a RH 0%. Postupne boli pripravené rôzne koncentrácie polymérov, až kým nebola dosiahnutá najvyššia možná a vhodná orientačná koncentrácia. V (Tab.1) sú uvedené konečné koncentrácie jednotlivých polymérov a ich orientačné koncentrácie. V prvej časti experimentu bolo pridané 3 hm.% destilovanej vody ku každému roztoku, na základe odporúčenia výrobcu.

Tab.1: Orientačne dosiahnuté najvyššie koncentrácie polymérov.

Polyuretán	Koncentrácia [hm.%]
Tecoflex® 60D SG	10
Tecoflex® 93A SG	7
ChronoFlex® C 80A	10
Desmopan® 786 S	8

V orientačnom zvlákňovaní bol postupne pridávaný nasýtený roztok tetraetylamonium bromid soli v N,N-dimetylformamide alebo v N,N-dimetylacetamide ku základnému roztoku polyméru. Orientačný obsah nasýteného roztoku soli sa pohyboval od približne od 10%-20% nasýteného roztoku soli. Tieto merania sú pre stanovenie škály obsahu koncentrácie nasýteného roztoku soli v polymérnych roztokoch však dostačujúce. Pre polymér Desmopan® 786 S bolo použité rozpúšťadlo N,N-dimetylformamid a pre ostatné polyméry uvedené v (Tab.1) to bol N,N-dimetylacetamid. Polyméry Tecoflex® 60D a SG Tecoflex® 93A SG na základe odporúčaní uvedených v materiáloch výrobcu boli rozpúšťané v chloroforme, avšak tento pokus sa nepodaril. Počas rozpúšťania zo systému chloroform uniká a preto i samotné následné spracovávanie takéhoto roztoku by bolo komplikované. Chloroform dokonca nebol schopný úplne solvátovať granulát, čo bolo pravdepodobne spôsobené taktiež jeho prchavosťou.

Roztoky orientačného merania obsahovali 3 hm.% alebo 2 hm.% demineralizovanej vody, ktorá bola pridávaná pred zmiešaním k rozpúšťadlu. K tomuto kroku bolo nutné prísť po tom, čo sa vzorky, ku ktorým bola pridávaná voda až po rozpustení, zrazili. Aj veľmi malé množstvo demineralizovanej vody spôsobovalo zrážanie polyméru v roztoku. Tento fakt naopak môže prispievať k pohodliu pri čistení zariadenia od polymérneho roztoku. Rozhodnutie zakomponovať vodu do polymérneho roztoku s organickým rozpúšťadlom bolo inšpirované hlavne tým, že by sa obmedzil obsah organického rozpúšťadla. Výrobca odporúča rozsah obsahu vody od 1-4 hm.% v roztoku. V prípade dvoch polymérnych roztokov nedošlo k rozpusteniu granulátu. Granulát v rozpúšťadle len zbobtnal. Oba materiály sú uvedené v (Tab.2). Avšak u ostatných podobných vzoriek k rozpusteniu došlo i v prípade vyššej koncentrácie polyméru v roztoku.

Tab.2: Polymérne roztoky, v ktorých prípade nedošlo k solvácii v rozpúšťadle

Číslo vzorku roztoku	Druh polyméru	Koncentrace polyméru [hm.%]	Obsah vody [hm.%]
A	Tecoflex® 60D SG	9	2
B	Tecoflex® 93A SG	10	2

Keďže merania boli iba orientačné, tak parametre roztokov neboli v prvej časti experimentu stanovované.

3.3.2. Zvlákňovanie roztokov

Pripravené roztoky boli zvlákňované na laboratórnom zariadení prostredníctvom trňa, s priemerom 1cm. Tento postup bol stanovený nielen z dôvodu úspory materiálu, ale aj preto, že je pre orientačné stanovenie zvlákňovania z povrchu najvhodnejší. Na jeho základe sa odvíja nasledujúci experiment. Celkovo boli zvláknené štyri roztoky o rôznej koncentrácii pre každý polymér samostatne (viď. *Tab. 20* v Prílohe 2). Ďalej sa roztoky líšili obsahom soli tetraetylamonium bromid. A obsah vody pre vzorky polyméru Desmopan® 786 S a ChronoFlex® C 80A bol 3 hm.% . Pre Tecoflex® 60D bol tento obsah 2 hm.%. A SG Tecoflex® 93A SG sa s vodou zmiešať nepodarilo. Roztoky boli zvlákňované pri elektrickom napätí v rozmedzí od 40 do 50 kV na zápornom elektrickom zdroji a pri relatívnej vlhkosti 53%. Orientačne bola určovaná aj výška aplikovaného zvlákňovacieho napätia. Najvhodnejšie aplikované napätie bolo v rozsahu 45-55 kV, pre vzdialenosti protielektrod 120 až 150 mm. Počas zvlákňovania bola sledovaná ochota polymérneho roztoku tvoriť Taylorove kužele (ďalej: kónusy) na povrchu zvlákňovanej kvapky a tvorba nanovláknien.

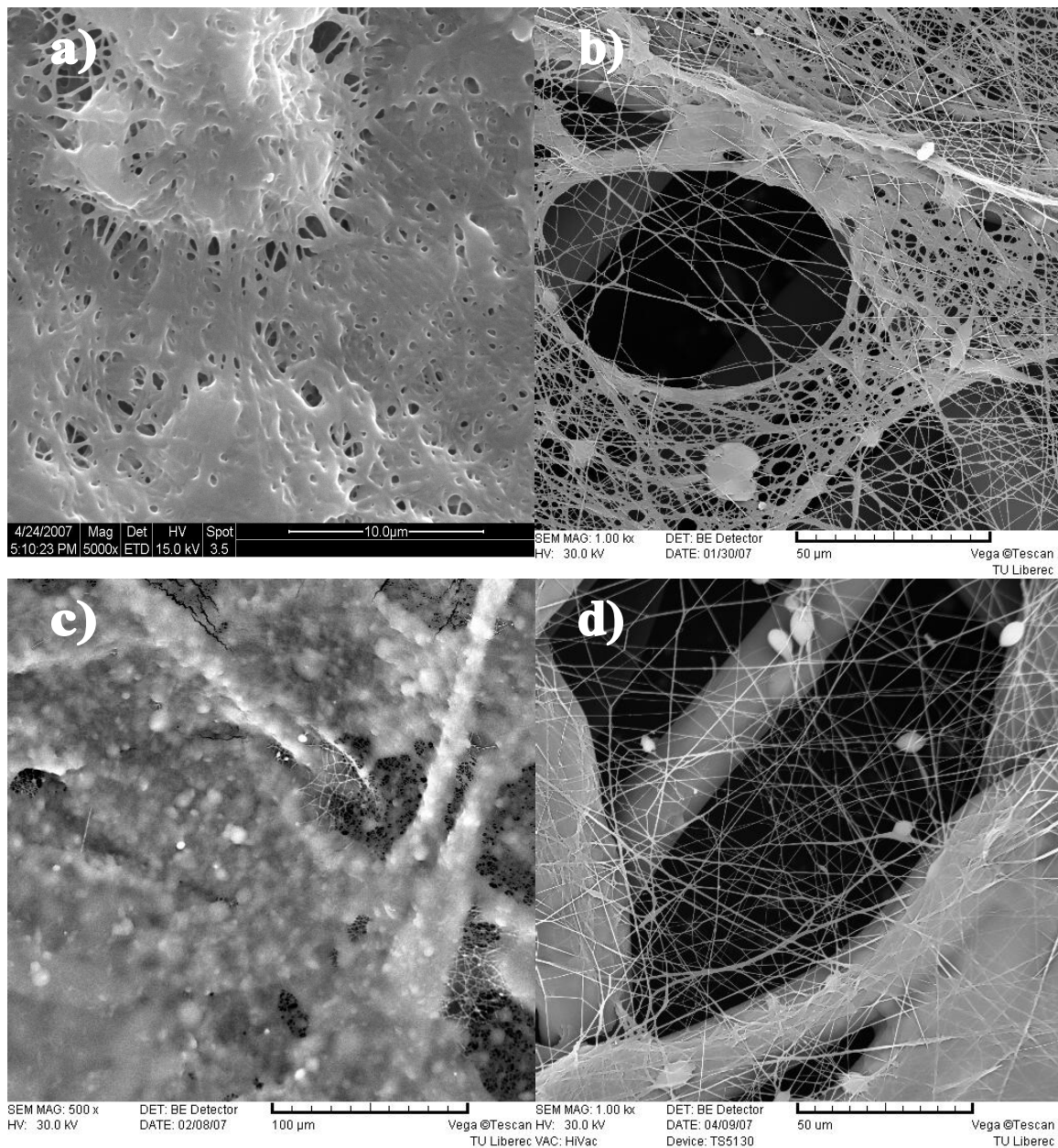
Zvlákňovanie roztokov bez obsahu TEA bromid soli sa vyznačovalo vysokým výkonom. V prípade materiálu ChronoFlex® C 80A dochádzalo dokonca k sprayingu. S postupným zvyšovaním obsahu TEA bromid soli sa proces stával stabilnejší, avšak k zvlákneniu z povrchu kvapky nedošlo. Ďalším dôsledkom zvyšovania obsahu soli bolo, že počet Taylorových kužeľov sa zvyšoval a kvapka sa nespotrebovávala tak rýchlo. Začali sa na nosnej textílii tvoriť biele kruhy, ktoré by mohli indikovať prítomnosť nanovláknien. Boli však často ešte mokré. A to hlavne v prípade materiálov rozpúšťaných v N,N-dimetylacetamide. Obrázky a tabuľky k orientačnému experimentu je možné vidieť v prílohe 2 a 3.

3.3.3. Vlastnosti nanovláknových vrstiev.

Vláknové vrstvy vyrobené v prvom experimente majú charakter širokých prstencov. Možno ich určiť vnútorným a vonkajším priemerom. Značne sa menil vnútorný priemer prstenca. V počiatočnej línii experimentu bola experimentálne určená vhodná koncentrácia polyméru v zmesi s rozpúšťadlom (*Tab. 1*). Vytvorené vláknové vrstvy z jednotlivých materiálov môžeme vidieť na (*Obr.13*).

Na základe tohto experimentu boli vybrané pre ďalší experiment materiály *Tecoflex 93A SG*, *Chronoflex C80A*, *Desmopan 786S*

Obr.13: Zvláknené polyméry a) *Tecoflex 60D SG*, b) *Tecoflex 93A SG*, c) *Chronoflex C80A*, d) *Desmopan 786S*



3.4. Experimentálna časť II.

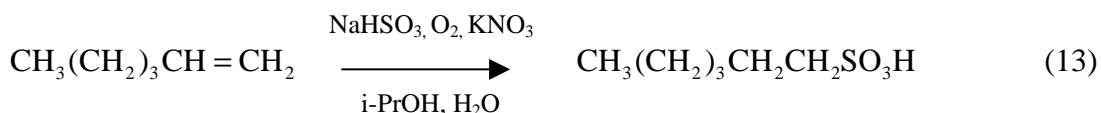
Na základe výsledkov meraní z orientačného experimentu v časti I. sa druhá časť zaoberá hlavne vplyvom vodivosti roztokov, jej vplyvom na zvlákňovací proces, a vlastnosti nanovláknových vrstiev ako sú priemery vlákien a nevláknové útvary. Mimo iné taktiež vplyvom doby sulfonácie polymérneho granulátu, na jeho následné spracovanie, vlastnosti roztokov a vláknových vrstiev.

3.4.1. Sulfonácia

Z výsledkov prvého experimentu, keď sa nepodarilo dosiahnuť zvlákňovanie z povrchu kvapky, bola pre ďalší postup určená úprava polyméru takou reakciou, ktorá by zvýšila po rozpustení jeho vodivosť. Ako úprava polyméru bola zvolená reakcia sulfonácia, pri ktorej sa substitúciou atómu vodíku v molekule substrátu zavádza sulfoskupina, alebo skupina od nej odvodená, pritom vzniká väzba C-S [33].

3.4.1.1. Sulfonácia alifatických zlúčenín

Alifatické zlúčeniny podliehajú sulfonácii oxidom sírovým alebo činidlami od neho odvodenými len zriedka. Bežne sa pre prípravu sulfonových kyselín využívajú radikálové reakcie s účasťou oxidačného činidla (sulfochlorácia, sulfooxidácia) alebo reakcie alkylačné vid'.(13). Pre prípravu alifatických sulfokyselín možno využiť i homolytickú adíciu hydrogénsiričitanu alebo thiolkarboxylových kyselín na násobnú väzbu alkénov. Následnou oxidáciou silným oxidačným činidlom vzniká alkansulfonová kyselina [35].

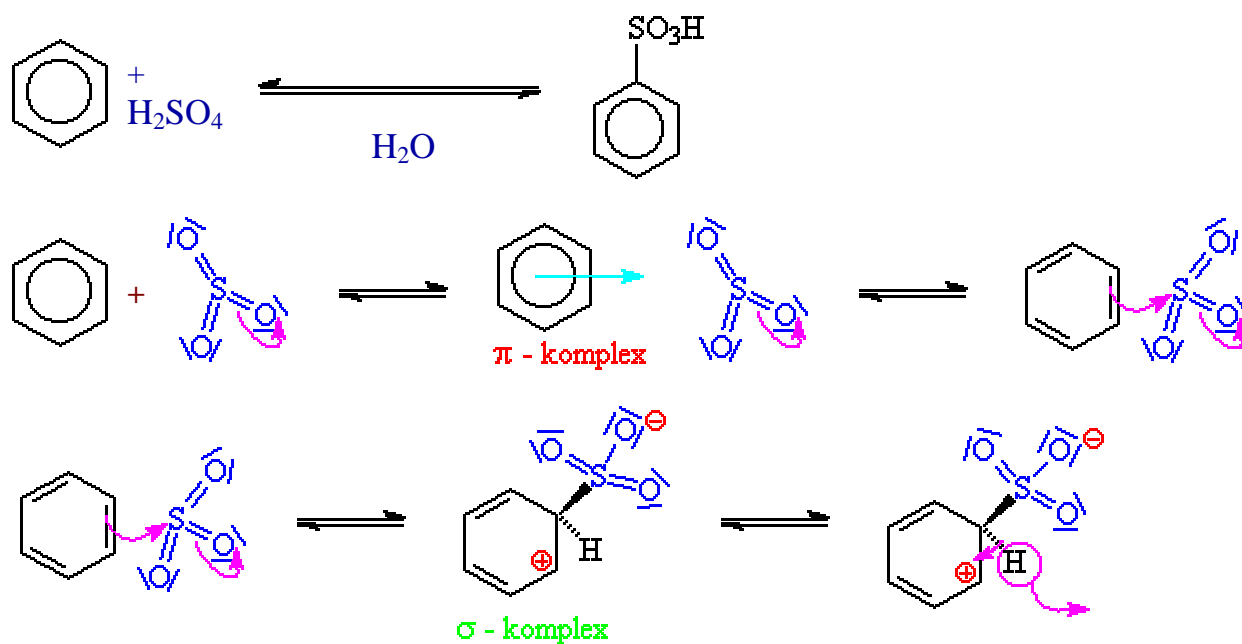


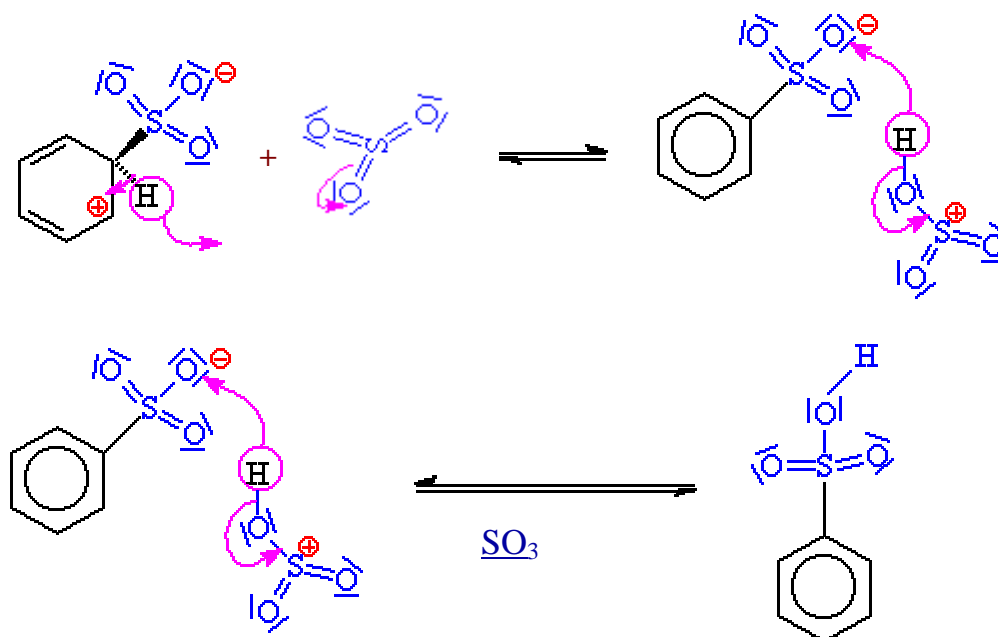
3.4.1.2. Sulfonácia aromatických zlúčenín

Sulfonácia arómátov je mnohostranne využiteľná reakcia a podlieha jej väčšina aromatických systémov vrátane kondenzovaných Sulfonácia je z elektrofilných aromatických substitúcií výnimočná v tom, že je vratná a sulfoskupinu je možno

z molekuly aromátu opäť odstrániť. Desulfonácia je však za nízkej teploty veľmi pomalá, priama reakcia prebieha prakticky ireversibilne a kvantitatívne. Ďalším fenoménom sulfonácie je možnosť ovplyvniť distribúciu produktov kinetickým alebo termodynamickým riadením reakcie

Pre sulfonáciu reaktívnych aromátov postačí koncentrovaná kyselina sírová, popr. zvýšená reakčná teplota. Menej reaktívne aromáty už vyžadujú pôsobenie olea (obvykle 5, 15, 20 alebo 60% roztok oxidu sírového v kyseline sírovej). K sulfonácii zlúčenín citlivých ku kyselinám (pyrrol, furan, indol) sa používa komplexu oxidu sírového s pyrilidínom alebo dioxanom. Na (Obr.14) je uvedený mechanizmus elektrofilnej sulfonácie aromátov. Vlastným sulfonačným činidlom v kyseline sírovej rovnako ako v oleu je monomerný oxid sírový. Oxid sírový sa napája na aromatický systém cez tzv. π -komplex, dalo by sa povedať, že na jednu z dvojných väzieb konjugovaného 6 elektrónového systému sa napája elektrofilné činidlo. Aromatické jadro prestane existovať a na susednom uhlíku od napadnutého vznikne kladný náboj. Vzniká tzv. π -komplex. Systém sa stáva nestabilný a teda vzniká snaha na obnoviť stabilitu aromatického jadra. Následne dochádza k odpojeniu vodíkového kationu a ten sa nadväzuje pomocou ďalšej molekuly oxidu sírového. Na kyslíku vzniká záporný náboj a naň sa napája na elektrónový pár kation vodíku z molekuly oxidu sírového. Vzniká kyselina benzosulfónová. Uvoľnená molekula oxidu sírového iniciuje ďalšiu reakciu [34,35].





Obr. 14: Mechanizmus sulfonačnej reakcie arómatov. Čerpano z [34].

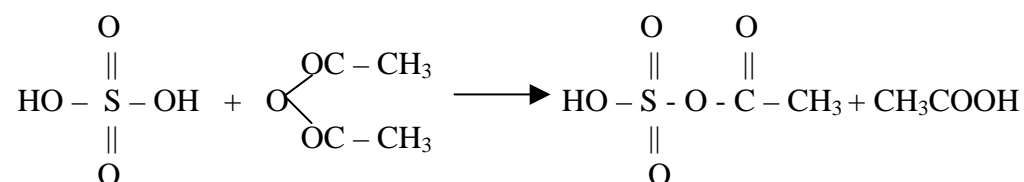
Zjednodušene by sa dal polymérny reťazec po sulfonácii znázorniť obdobne ako na (Obr.15).



Obr.15: Sulfonovaný polymérny reťazec.

3.4.1.3. Sulfonačná zmes

Sulfonačná zmes použitá v tejto práci bola tvorená pomerom 1,25 mol acetanhydridu a 1 mol kyseliny sírovej, podľa nasledujúcej reakcie:



Rýchlosť sulfonačnej reakcie je mimo iné citlivá na teplotu zmiešavaných zložiek, a rýchlosť ich zmiešavania.

3.4.1.4. Sulfonácia polymérneho granulátu

Pripravená sulfonačná zmes pôsobila na polymérne granuláty v rôznych časoch. A to z dôvodu stanovenia optimálnej doby pôsobenia a jej vplyvu na vodivosť polymérneho roztoku, a teda jeho zvlákňiteľnosť. Boli pripravené dve rady sulfonovaných polymérov, jedna pre stanovenie SO_3H skupín naviazaných na polymérny reťazec pomocou FTIR, a druhá rada pre stanovenie vplyvu na zvlákňovací proces. Doby trvania expozícií polymérov sulfonačnej zmesi pre obe rady sú uvedené v (Tab.3 a 4).

Tab.3: Polymérne filmy pripravené pre FTIR

Polymérny film	0 hodín	15 minút	3 hodiny	5hodín	24 hodín	6 dní
Desmopan 7%	•	•				•
Tecoflex 5%	•					•
Tecoflex 4%	•	•	•	•	•	•

Tab.4.: Doba sulfonácie pre zvlákňované polymérne granuláty

Desmopan® 786 S				ChronoFlex® C 80A				Tecoflex® 93A SG			
doba sulfonácie t[hod]				doba sulfonácie t[hod]				doba sulfonácie t[hod]			
0	1	3	5	0	1	3	5	0	1	3	5

3.4.2. Príprava vzorkou pre spektrofotometrickú analýzu

Materiálom pre analýzu bol zvolený polymérny film. Ten bolo nutné pripraviť rozpustením známej koncentrácie polymérneho granulátu v rozpúšťadle. Pre Desmopan 786 S to bol N,N-dimetylformamid, a pre Tecoflex 93A SG N,N-dimetylacetamid. Konkrétna koncentrácia a časy sulfonácie sú uvedené v (Tab.3). Polymérne roztoky po rozpustení boli nanosené na laboratórne sklíčka a sušené 1 hodinu pri teplote 60°C a zvyšný potrebný čas (približne 3 hodiny), pri teplote 120°C . Následne vytvorené polymérne filmy boli spracované FTIR, na obsah skupín $-\text{SO}_3\text{H}$.

Na základe analýzy bolo stanovené, že behom reakcie došlo k naviazaniu skupiny $-\text{SO}_3\text{H}$ a $-\text{OH}$. Pretože nie je presne známe zloženie pôvodných materiálov,

nebolo ani možné navrhnuť štruktúru konečného produktu, ktorý ale určite nebude len jeden. Nakoľko sa obsah týchto skupín prejaví na vodivosti polyméru, je spracované v prílohe v Prílohe 4 (*Graf.1,2,3*). Jednotlivé valenčné vibrácie pre materiál Tecoflex® 93A SG, len o rôznej koncentrácii pôvodného roztoku, sú obdobné a sú uvedené v nasledujúcom popise.

3.4.2.1. Tecoflex® 93A SG, 4% a 5% roztok polyméru

Popis spektier: ~ 3500 cm^{-1} - valenčná vibrácia O-H väzby
~ 3300 cm^{-1} – valenčná vibrácia N-H väzby
~ 3300 + 2400 cm^{-1} – valenčná vibrácia O-H väzby z RSO_2OH
~ 2925 cm^{-1} – valenčná vibrácia asymetrická väzby C- H zo skupiny
– CH_2 -
~ 2850 cm^{-1} – valenčná vibrácia symetrická väzby C-H zo skupiny
– CH_2 -
~ 2600 cm^{-1} – valenčná vibrácia väzby O-H z $\text{RSO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$
~ 1680 cm^{-1} – valenčná vibrácia väzby C=O (niekoľko pásov, rôzne
okolie karbonylovej skupiny)
~ 1526 cm^{-1} – kombinácie valenčnej vibrácie väzby C-O a
deformačnej vibrácie väzby O-H
~ 1450 cm^{-1} – (niekoľko pásov) deformačné vibrácie väzby C-H
~ 885 cm^{-1} – valenčné vibrácie väzby S-O

Väčšinu pásov pod 1500 cm^{-1} nie je možné priradiť jednotlivým vibráciám väzieb, pretože v tejto oblasti sa prejavujú vibrácie molekuly ako celku.

3.4.2.2. Desmopan® 786 S , 7% roztok polyméru

Popis je veľmi podobný, líši sa v týchto vlnopočtoch:

~ 2970 cm^{-1} – valenčná vibrácia asymetrická väzby C-H zo skupiny -
 CH_3
~ 2870 cm^{-1} – valenčná vibrácia symetrická väzby C-H zo skupiny – CH_3

Oproti predchádzajúcemu materiálu je tu vyšší podiel skupín – CH_3 . Široký pás, ktorý vznikol sulfonáciou nad 3000 cm^{-1} patrí skupinám O-H s rôznym okolím. Zoslabenie

úzkého pásu patriaceho valenčnej vibrácii N-H väzby by mohlo znamenať čiastočné rozrušenie tejto väzby pri sulfonácii. Môže to byť náhoda.

~ 1730 cm⁻¹ – valenčná vibrácia C=O väzby – iné rozloženie pásov než v prípade Tecoflex® 93A SG – iné okolie karbonylových skupín.

Pre analýzu bol použitý IR spektrofotometer firmy Perkin-Elmer, typ Spectrum-One.

Metóda merania bola použitá reflexná s použitím HATR nástavca na krištále zo ZnSe.

3.4.3. Príprava roztokov v druhej časti experimentu

V druhej časti experimentu boli pripravené vzorky iba z troch materiálov, pretože materiál Tecoflex® 60D SG počas prípravy roztokov v prvej časti experimentu vykazoval neochotu rozpúšťať sa a zvlákňovať. Ako je vidieť na (*Obr.13a*) tvoril príliš veľa nevláknových útvarov. Ostatné tri druhy materiálov a ich škály roztokov sú spracované v (*Tab.5,6,7*). Všetky receptúry sú počítané v hmotnostných percentách.

3.4.4. Rozpúšťanie granulátu

Polymérny granulát bolo nutné rozpustiť v organických rozpúšťadlách, keďže sú polyuretány vo vode nerozpustné. Prostredníctvom osobného zdelenia výrobcu však bolo zistené, že polymérny roztok znesie malé množstvo 1-4% vody. V experimente bola použitá demineralizovaná voda. K rozpusteniu granulátu bez mechanického miešania zmesi došlo behom 10-tich dní. Vzhľadom ku konzistencii zmesi nebolo možné miešať zmes na magnetickom miešadle. Roztok bol teda miešaný v digestore, v uzavretej fľaštičke pomocou zahnutej sklenenej tyčinky na elektrickom rotačnom miešadle. K rozpusteniu došlo po 4-5 dňoch. Roztoky boli miešané každý deň 1 hodinu. Z toho plynie, že čas rozpúšťania sa miešaním podstatne skrátil. Je to príčinou toho, že usadený polymér nabobtná a k reťazcom vo vnútri sa už nedostáva rozpúšťadlo tak rýchlo. A preto je nutné im pomôcť mechanickým miešaním. Rovnako dôležité je spomenúť, že pri rozpúšťaní nastali komplikácie ako nerozpustenie polyméru v zmesi alebo čiastočná solvácia polyméru. Dôležité je podotknúť, že polymérne roztoky boli pripravované postupným miešaním jednotlivých zložiek v hmotnostných percentách. Zložky boli navažované v poradí: granulát, rozpúšťadlo, nasýtený roztok soli v rozpúšťadle, poprípade voda. Soľ do zmesi musí byť zapracovávaná už rozpustená,

inak pôsobí komplikácie. Následne bol pripravený roztok miešaný sklenenou tyčinkou, a uskladnený na tmavom mieste v pevne uzavretej fľaštičke, aby roztok nebol ovplyvnený vonkajšími vplyvmi ako sú vlhkosť, slnečné žiarenie a pod.

Tab.5: Škála roztokov materiálu *Tecoflex 93A SG* pre experiment č.2

Číslo roztoku	c PUR [hm%]	t sulfonácie [hod]	Obsah soli [hm%]	Obsah vody [hm%]	Rozpustnosť
T1	7	0	0	0	Rozpustný dobre
T2	7	0	0,004	0	Rozpustný dobre
T3	7	0	0,023	0	Rozpustný dobre
T4	7	0	0,045	0	Rozpustný dobre
T5	9	1	0	0	Rozpustný dobre
T6	9	3	0	0	Rozpustný dobre
T7	9	1	0,004	0	Rozpustný dobre
T8	9	1	0,045	0	Rozpustný dobre
T8,5	9	1	0,023	0	Rozpustný dobre
T9	7	1	0	0	Rozpustný dobre
T10	7	3	0	0	Rozpustný dobre
T11	7	0	0	3	Nerozpustil sa
T12	7	0	0,045	3	Nerozpustil sa
T13	7	0	0,023	3	Nerozpustil sa
T14	7	0	0,150	0	Rozpustný dobre
T15	7	0	0,375	0	Rozpustný dobre
T16	9	1	0,150	0	Rozpustný dobre
T17	9	1	0,375	0	Nerozpustil sa
T18	7	5	0	0	Rozpustný dobre

Tab.6: Škála roztokov materiálu *Desmopan 786 C* pre experiment č.2

Číslo roztoku	c PUR [hm%]	t sulfonácie [hod]	Obsah soli [hm%]	Obsah vody [hm%]	Rozpustnosť
D1	10	0	0	0	Rozpustný dobre
D2	12	0	0	0	Rozpustný dobre
D3	15	0	0	0	Rozpustný dobre
D4	12	3	0	0	Rozpustný dobre
D5	12	3	0,105	0	Rozpustný dobre
D6	12	3	0,21	0	Rozpustný dobre
D7	12	3	0,7	0	Rozpustný dobre
D8	12	3	1,75	0	Rozpustný dobre
D9	12	0	0,105	0	Rozpustný dobre
D10	12	0	0,21	0	Rozpustný dobre
D11	12	0	0,7	0	Rozpustný dobre
D12	12	0	1,75	0	Rozpustný dobre
D13	12	0	0	0	Rozpustný dobre
D14	12	1	0	0	Rozpustný dobre
D15	12	0	0	3	Rozpustný dobre
D16	12	1	0	3	Rozpustný dobre
D18	12	5	0	0	Rozpustný dobre
D19	12	0	0,7	3	Rozpustný dobre

Tab.7: Škála roztokov materiálu *Chronoflex C 80 A* pre experiment č.2

Číslo roztoku	c PUR [hm%]	t sulfonácie [hod]	Obsah soli [hm%]	Obsah vody [hm%]	Rozpustnosť
C1	10	0	0	0	Rozpustný dobre
C2	15	0	0	0	Rozpustný dobre
C3	20	0	0	0	Rozpustný dobre
C4	10	0	0,045	3	Rozpustný dobre
C5	10	0	0	3	Rozpustný dobre
C6	10	0	0,045	0	Rozpustný dobre
C7	10	3	0	0	Rozpustný dobre
C8	10	3	0	3	Rozpustný dobre
C9	10	1	0	0	Rozpustný dobre
C10	10	1	0,023	0	Rozpustný dobre
C11	10	0	0,150	0	Rozpustný dobre
C12	10	0	0,375	0	Rozpustný dobre
C16	10	1	0	0	Rozpustný dobre
C17	10	1	0	3	Rozpustný dobre
C18	10	1	0,023	0	Rozpustný dobre
C19	10	1	0,045	0	Rozpustný dobre
C20	10	1	0,150	0	Rozpustný dobre
C21	10	1	0,375	0	Rozpustný dobre
C22	10	5	0	0	Rozpustný dobre

3.5. Parametre pripravených roztokov

3.5.1. Meranie elektrickej vodivosti roztokov

Na rozdiel od kovov, kde prúd vedú delokalizované elektróny (vo vodivostnom páse), v roztokoch prúd vedú ióny.

Do roztoku sa ponoria dve elektródy vo forme hliníkových plieškov, každý o ploche 1 cm^2 , ktorých vzdialenosť je 1 cm . Takto je vymedzený objem roztoku o hodnote 1 cm^3 . Napriek tomu, že objem roztoku medzi elektródami je 1 cm^3 nameraná vodivosť nie je mernou vodivosťou, nakoľko sa vedenia prúdu zúčastňujú aj iné ióny z roztoku z okolia elektród v dôsledku pôsobenia siločiar elektrického poľa. Pod vplyvom elektrického poľa katióny migrujú ku katóde a anióny k anóde. Aby nedochádzalo k elektrolyze (k narušeniu povrchu elektród) používa sa pri meraniach striedavé napätie ($50 - 300 \text{ Hz}$).

Elektrická vodivosť roztokov bola meraná na konduktometre typ OK – 102/1 (firma Radelkis, Budapešť).

3.5.1.1. Kalibrácia zariadenia

Konduktometer bol kalibrovaný z dôvodu eliminácie chýb merania, ktoré sú zrejme spôsobené nepresnou geometriou zariadenia (tvárom a vzdialenosťou elektród). Ku kalibrácii bol štandardne použitý roztok chloridu draselného KCl rádovo takej koncentrácie, ktorú majú merané roztoky. Prehľad tabuľkových hodnôt mernej elektrickej vodivosti roztokov KCl pri 20°C je uvedený v (Tab.8) [38].

Tab.8: Tabuľkové hodnoty mernej. el. vodivosti KCl.

Koncentrácia	Merná el.vodivosť [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0,1 N	0,01167
0,01 N	0,001278

Boli pripravené roztoky 0,1 N a 0,01 N KCl a bola zmeraná ich el. vodivosť na konduktometre. Výsledná kalibračná konštanta K sa vypočíta podľa vzťahu (14)

$$K = \frac{\text{Merná el.vodivosť [mS.cm}^{-1}\text{]}}{\text{Nameraná el.vodivosť [mS]}}. \quad (14)$$

Namerané hodnoty el. vodivosti a výsledné kalibračné konštanty sú uvedené v (Tab.9). Výsledná konštanta, ktorá bola použitá na úpravu nameraných hodnôt, je aritmetickým priemerom konštánt pre 0,1 N a 0,01 N roztok.

Tab.9: Kalibračné konštanty.

Koncentrácia	Nameraná hodnota el. vodivosti [mS]	Kalibračná konštanta K	Výsledná konštanta K
0,1 N	33,5	0,34836	0,33803
0,01 N	3,9	0,32769	

3.5.1.2. Elektrická vodivosť roztokov

Elektrická vodivosť roztokov bola meraná na konduktometre pri teplote 23°C. Namerané hodnoty škál pre všetky druhy polymérov boli prostredníctvom kalibračnej konštanty prepočítané na hodnoty mernej elektrickej vodivosti. Hodnoty el. vodivosti pre jednotlivé polyméry a ich škály roztokov sú uvedené v (Tab.10,11,12). Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti ku každej škále roztokov polymérov nesulfonovaných a sulfonovaných na koncentrácii TEA bromid soli je uvedený na (Obr.16,17,18).

Tab.10: Hodnoty elektrickej vodivosti roztokov Desmopan 786 S s obsahom soli

Označenie roztoku	Koncentrácia TEAbromid [hm%]	Elektrická vodivosť roztoku	
		Nameraná hodnota [mS]	Merná el.vodivosť [mS.cm ⁻¹]
Desmopan 786 S 3hodiny sulfonovaný			
D4	0	0,21	0,071
D5	0,105	0,7	0,237
D6	0,21	1,3	0,439
D7	0,7	3,5	1,183
D8	1,75	6,5	2,197
Desmopan 786 S nesulfonovaný			

D13	0	0,0085	0,003
D9	0,105	0,6	0,203
D10	0,21	1,05	0,355
D11	0,7	3,2	1,082
D12	1,75	6	2,028

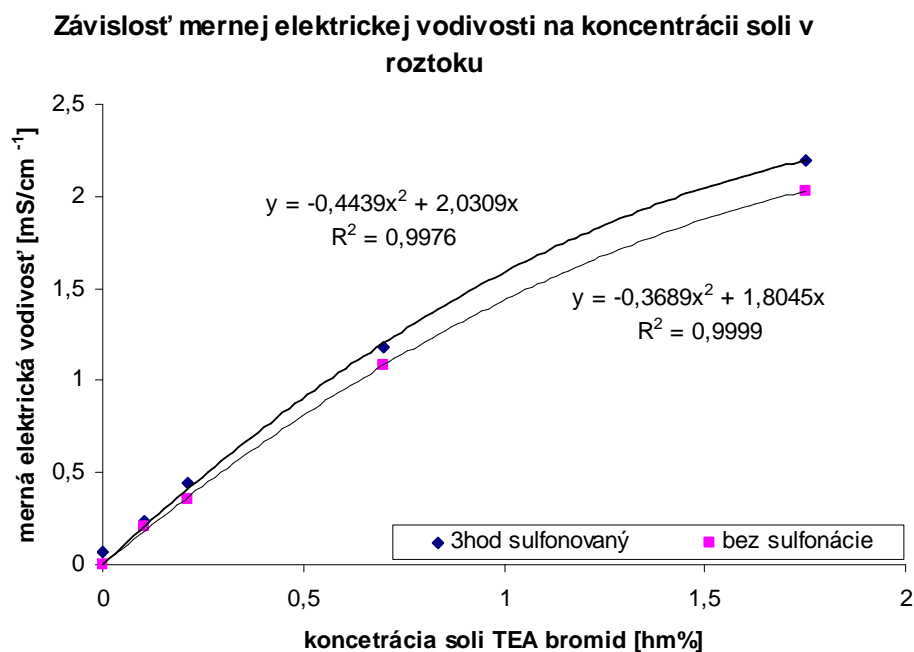
Tab.11: Hodnoty elektrickej vodivosti roztokov Tecoflex 93A SG s obsahom soli

Označenie roztoku	Koncentrácia TEAbromid [hm%]	Elektrická vodivosť roztoku	
		Nameraná hodnota [mS]	Merná el.vodivosť [mS.cm ⁻¹]
Tecoflex 93A SG nesulfonovaný			
T1	0	0,05	0,017
T2	0,004	0,05	0,017
T3	0,023	0,27	0,091
T4	0,045	0,5	0,169
T14	0,150	0,87	0,294
T15	0,375	2,1	0,710
Tecoflex 93A SG 1hodinu sulfonovaný			
T5	0	0,1	0,034
T7	0,004	0,11	0,037
T8,5	0,023	0,2	0,068
T8	0,045	0,4	0,135
T16	0,150	0,95	0,321

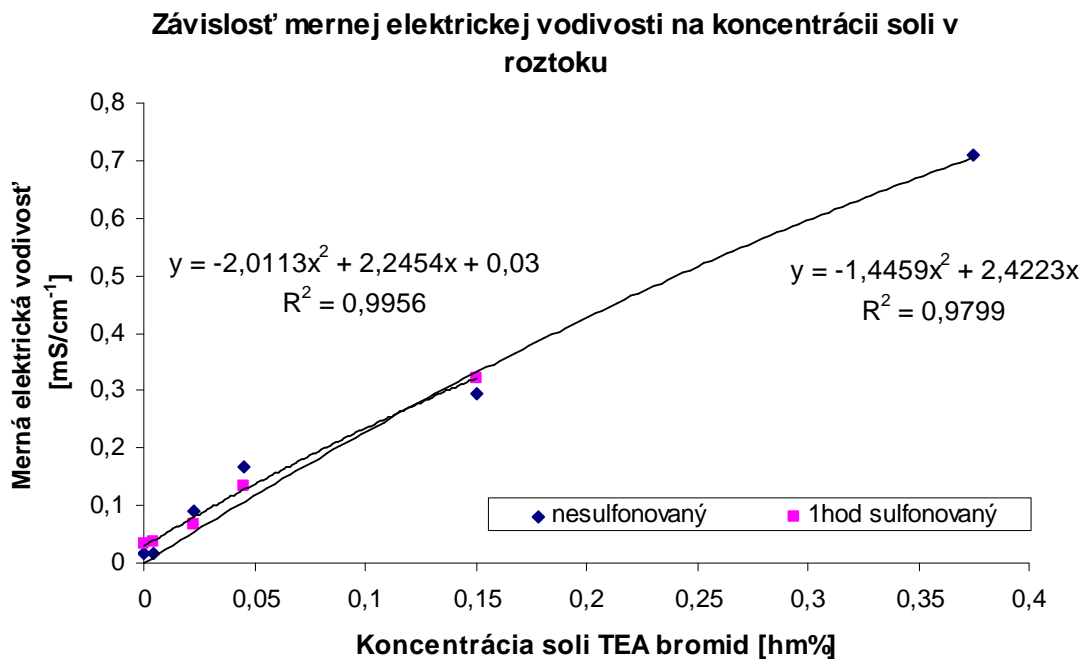
Tab.12: Hodnoty elektrickej vodivosti roztokov Chronoflex C80A s obsahom soli

Označenie roztoku	Koncentrácia TEAbromid [hm%]	Elektrická vodivosť roztoku	
		Nameraná hodnota [mS]	Merná el.vodivosť [mS.cm ⁻¹]
Chronoflex C80A nesulfonovaný			
C1	0	0,002	0,0008
C10	0,023	0,160	0,0541
C6	0,045	0,360	0,1217
C11	0,150	0,80	0,2704
C12	0,375	2,000	0,6761
Chronoflex C80A 1hodinu sulfonovaný			
C16	0	0,21	0,0710
C18	0,023	0,38	0,1285
C19	0,045	0,65	0,2197
C20	0,150	1,35	0,4563

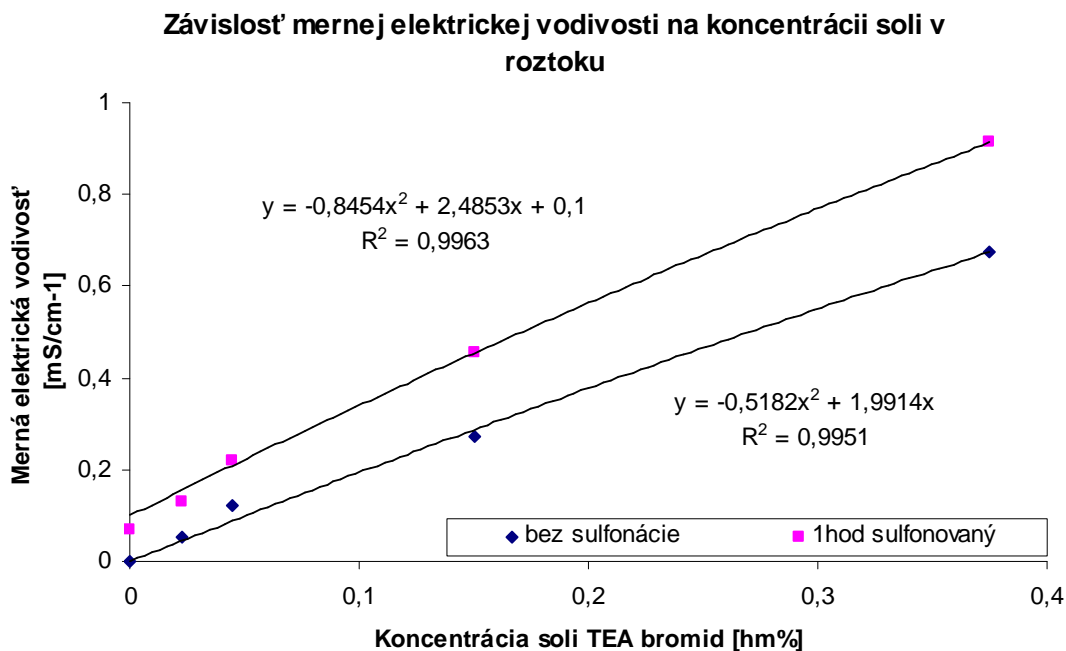
C21	0,375	2,70	0,9127
-----	-------	------	--------



Obr. 16: Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti na koncentrácii TEAbromid soli v roztoku polyméru Desmopan 786 S upraveného sulfonáciou a bez sulfonácie.



Obr. 17: Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti na koncentrácii TEAbromid soli v roztoku polyméru Tecoflex 93A SG upraveného sulfonáciou a bez sulfonácie.



Obr.18: Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti na koncentrácii TEAbromid soli v roztoku polyméru Chronoflex C80A upraveného sulfonáciou a bez sulfonácie.

3.6. Zvlákňovanie roztokov

Vzhľadom k tomu, že elektrostatické zvlákňovanie v prvej časti experimentu nedosiahlo zvlákňovanie z povrchu, boli skoro všetky roztoky druhého experimentu zvlákňované na laboratórnom zariadení, prostredníctvom tŕňa s priemerom 1cm (*Obr.3*). Toto zariadenie bolo vyvinuté na Katedre netkaných textílií Technickej univerzity v Liberci.

Celkovo boli zvláknené tri druhy polymérnych roztokov, každý tvorili škály bez sulfonácie a so sulfonáciou. Vybrané škály boli zvláknené s rôznym obsahom soli TEA bromid, pri rovnakej vzdialenosti kolektoru a tŕňa, rovnakom napätí a relatívnej vlhkosti v závislosti na druhu zvlákňovaného materiálu. V niektorých škálach boli zahrnuté aj roztoky s obsahom 3 hm% demineralizovanej vody. V prílohe je uvedené zloženie aj procesné parametre zvláknených roztokov (*Tab.13,14,15*).

Roztoky bez obsahu soli sa zle zvlákňovali, tvorba kónusov bola veľmi obmedzená. Rovnako sa chovali aj roztoky s obsahom vody. Avšak roztoky vytvorené z polyméru upraveného sulfonáciou a roztoky s obsahom soli TEA bromid vykazovali väčšiu ochotu zvlákňovať. Je nutné podotknúť, že len v porovnaní s roztokmi, ktoré neobsahovali príspevok žiadnych aditív. Zvyšovanie koncentrácie soli v roztoku malo za následok zvyšovanie počtu kónusov a ich zmenu polôh v ploche na okrajoch kvapky. Pri vyšších koncentráciách soli TEA bromid v roztoku a po určitej relaxácii kvapky v elektrickom poli dôjde k jej pulzácii. Vytvorené kónusy začínajú prebiehať a vytvárať sa na obode kvapky, po ktorej sa presúvajú v jej horizontálnej rovine. Po krátkom čase začnú kónusy prebiehať aj stredom kvapky, a následne dochádza k ich tvorbe z celého povrchu. V tejto časti experimentu sa to úspešne podarilo až u polyméru Desmopan 786S, aj to pri najvyššej koncentrácii TEA bromid soli 1,75% (viď. príloha *Tab.14*). V prípade ostatných druhov polymérov takýto úspech nebol dosiahnutý. Avšak na rozhraní zvlákňovania z povrchu sa nachádzal aj roztok č.T5 z (*Tab.13*). Ani prídavkom soli sa však jeho zvlákňovacia schopnosť nezlepšila. Z povrchu sa podaril len budením prostredníctvom drôtu umiestneného proti zvlákňovaciemu valcu v elektrickom poli. Po jeho odstránení však počet kónusov na povrchu valca začal klesať. Tento polymérny roztok však počas zvlákňovania z tŕňa neindikoval zvlákňovanie z povrchu kvapky a po experimente, kde bol skúšaný kontinuálnou technológiou však zvlákňoval v celej dĺžke valca. Negatívom bol nízky počet tvoriacich sa kónusov a neochota stabilne zotrvať aj bez budenia drôtom. Výsledná vrstva bola samozrejme veľmi tenká a nekompaktná v ploche (*viď. Príloha 3, T5*).

Čo sa týka sulfonácie, tá zvlákňovanie stabilizovala. V tomto prípade sa stabilizáciou rozumie hlavne to, že nedochádzalo k sprayingu a kvapka sa nespotrebovávala tak rýchlo, ako v prípade nesulfonovaných roztokov bez aditív. Vplyv sulfonácie je znateľný i z makroskopického hľadiska, porovnaním nanovláknových vrstiev. Tie na nosnej textílii s pravidelnosťou vytvoria prstenec. V prípade sulfonovaných roztokov je tento prstenec ľahšie rozpoznateľný než prstenec nesulfonovaných. Príčinou bolo, že počas zvlákňovania sulfonovaných roztokov dochádzalo k zvyšovaniu počtu kónusov na okraji kvapky. Kvapka nepulzovala a sulfonáciou sa k zvlákňovaniu z povrchu nepodarilo dospieť.

3.6.1. Klimatické a procesné podmienky zvlákňovania

Všetky polymérne roztoky boli zvlákňované pri rovnakom elektrickom napätí 55kV a v rovnakej vzdialenosti tŕňa od kolektoru 140mm. Tieto parametre boli na základe orientačného experimentu zvolené za najvhodnejšie.

Keďže počas zvlákňovania bolo pozorované, že v prípade použitého rozpúšťadla N,N-dimetylacetamidu dochádzalo lokálne k tvorbe mokrého povrchu na nosnej textílii. Príčinou mohla byť vysoká výparná teplota rozpúšťadla, až 166°C. Riešením bolo zvýšenie teploty vzduchu vo zvlákňovacej komore, prostredníctvom externého ohrievača. V prípade rozpúšťadla N,N-dimetylformamid dochádzalo k týmto efektom len v prípade zvlákňovania z povrchu, čo so sebou nieslo aj problémy spojené s značnou tvorbou tzv. „fúzov“, vláknových zlepenín v dráhe ich letu medzi tŕňom a kolektorom. Na ich odstránenie sa klasicky používa len fúkanie vzduchu do zvlákňovacej komory, avšak v tomto prípade to nestačilo. Bolo nutné vzduch zahrievať a to na vhodnú teplotu. Príliš vysoká teplota, viac než 40°C, spôsobovala znižovanie počtu kónusov na povrchu valca, až kým sa úplne stratili, príliš nízka teplota spôsobovala nadmernú tvorbu „fúzov“, ktoré boli nežiadúce. Orientačne bola stanovená jedna ideálna teplota zvlákňovania, ktorú pri podmienkach okolitého prostredia: $T_{\text{prostredia}}=23^{\circ}\text{C}$ a $\text{RH}=36\%$ bolo nutné v zvlákňovacej komore udržiavať. Stanovenou teplotou je 36°C. Nutné je však upozorniť, že citlivosť procesu zvlákňovania na zmenu teploty bola značná a to už pri zmene $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Teplota pri zvlákňovaní medicínskych polyuretánov je veľmi dôležitým parametrom procesu. Relatívna vlhkosť na tvorbu kónusov vplývala pozitívne, avšak pri odparovaní rozpúšťadla pôsobila problémy. Jej

príspevok v podobe zvlhčovania okolitého vzduchu pre zvlákňovanie s rozpúšťadlami použitými v tejto práci bol klasifikovaný ako nevhodný. A keďže relatívna vlhkosť priamo súvisí s teplotou prostredia, ako jednoduchší ovplyvňujúci parameter pre reguláciu procesu zvlákňovania bola zvolená práve teplota. Stanovené podmienky spomenuté vyššie sú zvolené pre konkrétny roztok a polymér. V tomto prípade sa jedna o roztok označený ako „**Dxx**“, uvedený v (Tab.16).

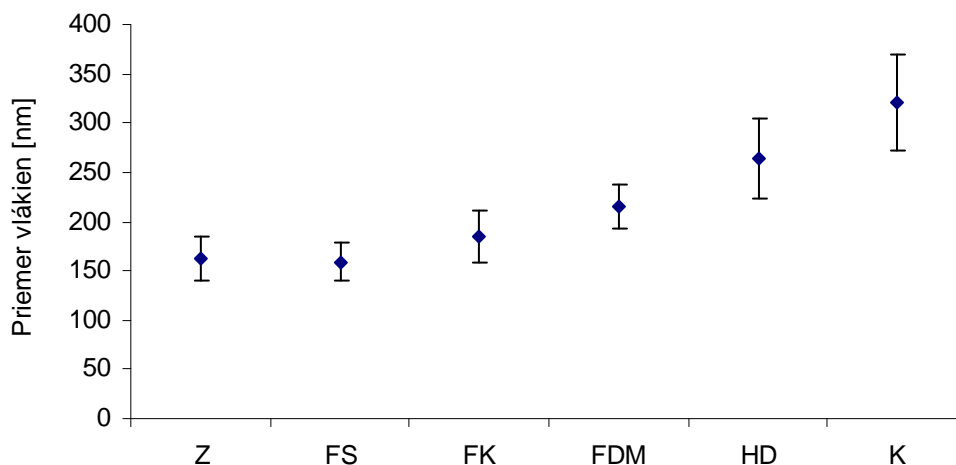
Klimatické podmienky ostatných zvlákňovaných škál boli relatívne jednotné, a to $T=23^{\circ}\text{C}$, a $\text{RH}=30\%$.

Tab.16: Roztok polyméru Desmopan 786 S úspešne zvláknený kontinuálnou metódou

Číslo roztoku	c PUR [hm%]	t sulfonácie [hod]	Obsah soli [hm%]	Obsah vody [hm%]	Elektrická vodivosť	
					El.vodivosť [mS]	Merná el.vodivosť [mS/cm ⁻¹]
Dxx	12	0	2,1	0	7,5	2,535
Klimatické podmienky		RH [%]=36 T [°C]=23				

Vytvorená nanovláknová vrstva z roztoku Dxx, bola vyhodnotená v jednotlivých časových štádiách a hlavne v bodoch keď došlo k nejakému technologickému zásahu. Priemer vlákien sa v čase zväčšoval, čo je vidieť aj v grafe (Obr. 28). V (Tab.18) sú uvedené jednotlivé fáze v čase zvlákňovania, a aj ich nežiaduce podiely.

Závislosť priemeru vlákien v čase zvlákňovania a vplyvom podmienok okolia Desmopan 786S



Obr.28:Graf závislosti priemeru vlákien v čase zvlákňovania a vplyvom podmienok okolia materiálu DESMOPAN 786 S, a jeho roztoku Dxx.

Tab.18:Nežiadúce útvary kontinuálne zvlákneného Desmopanu 786S

Číslo vzorku	Zväčšenie	Celková plocha [μm^{-2}]	Podiel plochy nežiaducich útvarov [%]	Ovplynenie procesu
Z	3000	2500	28,09	bez fúkania
FK	3000	2500	16,13	fúkanie teplého vzduchu- výrez kraj
FS	3000	2500	20,85	fúkanie teplého vzduchu- výrez stred
FDM	3000	2500	4,91	menená pracovná vzdialenosť, fúkanie
HD	3000	2500	16,88	bez fúkania, zvýšená viskozita, vyššia pracovná vzdialenosť
K	3000	2500	5,47	roztok sa spotrebováva, vysoká viskozita. Konec zvlákňovania

3.7. Analýza vláknových vrstiev

Vytvorené vláknové vrstvy bolo nutné spracovať prostredníctvom obrazovej analýzy. Pre jej spracovanie boli použité obrázky získané rastrovacou elektrónovou mikroskopiou.

3.7.1. Elektrónový mikroskop VEGA

VEGA TS 5130 je rastrovací elektrónový mikroskop. Jeho základnou funkciou je získanie zväčšeného obrazu skúmaného objektu.

VEGA sa skladá zo štyroch základných častí: fyzikálna časť, elektronika, počítač a software. Fyzikálna časť mikroskopu sa skladá z tubusu, komory a vákuového systému. Vo fyzikálnej časti mikroskopu vzniká obraz povrchu vzorku. Tu je formovaný a vychyľovaný fókusový elektrónový zväzok, ktorý dopadá na povrch skúmaného vzorku. Preparát je umiestnený v komore mikroskopu a je polohovaný pomocou manipulátoru. Celý priestor, v ktorom prebiehajú tieto deje je evakuovaný pomocou vývev. Vákuový systém zabezpečuje v priestore tubusu a komory existenciu vysokého vákua nutného pre činnosť mikroskopu. Preparát sa upravuje naprášením tenkej vrstvy zlata o hrúbke 10-30 nm v prístroji SCD 030.

Parametre prístroja:

Rozlíšenie:	3,5 nm
Zväčšenie:	20-50000
Urýchľovacie napätie:	0,5-30 kV
Dosahovaný tlak:	$5 \cdot 10^{-3}$ Pa

Primárny lúč sa pohybuje po riadkoch preparátu a vyráža sekundárne elektróny, ktoré sú snímané sondou, prevádzané na videosignál a zobrazené na monitore počítača [36].

3.7.2. Program LUCIA G

Lucia G je softwarový systém pre analýzu farebného obrazu, ktorý spracováva a analyzuje High Color (3 x 5 bitov) digitálne obrazy s rozlíšením 752 x 524 pixelov. Systém pracuje v prostredí Windows.

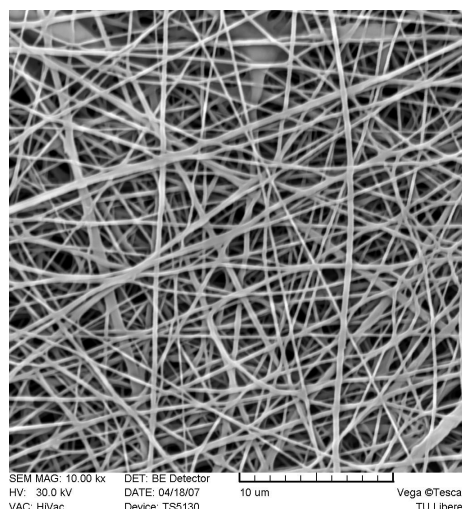
Lucia G rozoznáva dva základne typy obrazov, binárny a farebný. Binárne obrazy majú dve možné hodnoty pre zobrazenie. Tvoria sa funkciami z ponuky Transform alebo Binary. Používajú sa pre meranie tvarov a veľkostí (plocha, obvod apod.). Možno vytvoriť binárnu masku, ktorá sa používa pre zúženie oblasti merania. Farebné obrazy sa skladajú z troch zložiek RGB, ktoré predstavujú intenzitu červené, zelené a modré. Pre systém Lucia G je to najprirodzenejší typ obrazu odobratý pomocou digitalizačnej karty, používajú sa pre meranie intenzity alebo odtieňa. Šedé obrazy sú odvodené a sú samostatným prípadom farebných obrazov.

Meranie začína kalibráciou systému. Kalibrácia priradzuje objektom ich reálny rozmer. Pre každé meranie je nutné vytvoriť aktuálnu kalibráciu, ktorá odpovedá reálnemu zväčšeniu. Pred meraním je nutné rozhodnúť, či budeme merať textúru alebo objekt. Výberom vhodných polí sa definuje priestor, v ktorom budú vykonané výpočty základných štatistických veličín [37].

3.7.1.1. Vlákňové vrstvy

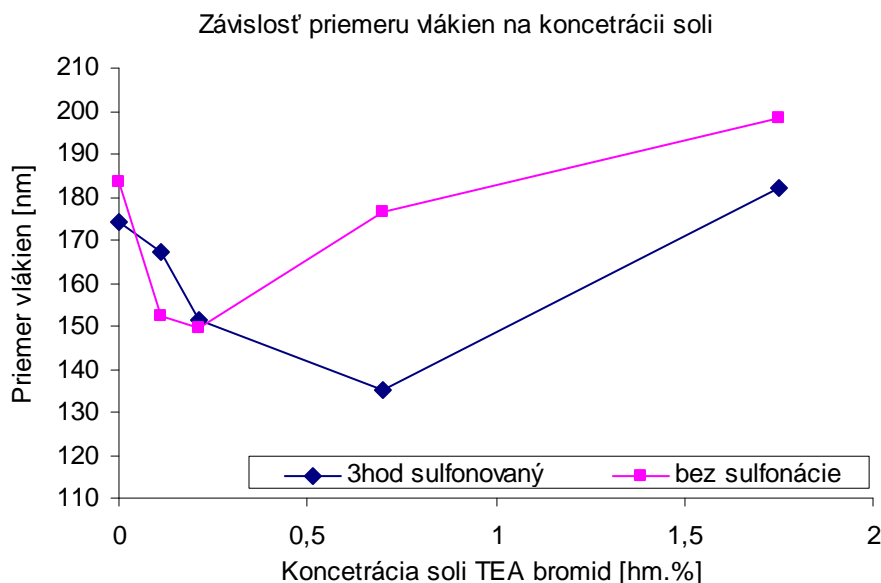
Vytvorené nanovláknové vrstvy boli snímané elektrónovým mikroskopom Vega. Ku každému zvláknenému vzorku boli vytvorené dva až tri obrazy, ktorých zväčšenie zodpovedalo analyzovateľnosti v danej škále vzoriek. Hlavne z dôvodu odlišnosti vzniknutých nanovláknových vrstiev. Príklad obrazov nanovláknových vrstiev je uvedený na (Obr.19). Všetky obrazy nanovláknových vrstiev sú uvedené v Prílohe 3.

Obr.19: Obraz nanovláknovej vrstvy materiálu DESMOPAN 786S



3.7.1.2. Vlákňové priemery

Sledovaná bola závislosť priemerov vlákien na koncentrácii soli TEA bromid v prípade sulfonácie a bez sulfonácie a závislosť podielu nevlákňových útvarov na dobe sulfonácie. Opäť je tu na ukážku uvedený graf (*Obr. 20*), ostatné grafy sa nachádzajú v Prílohe 1.



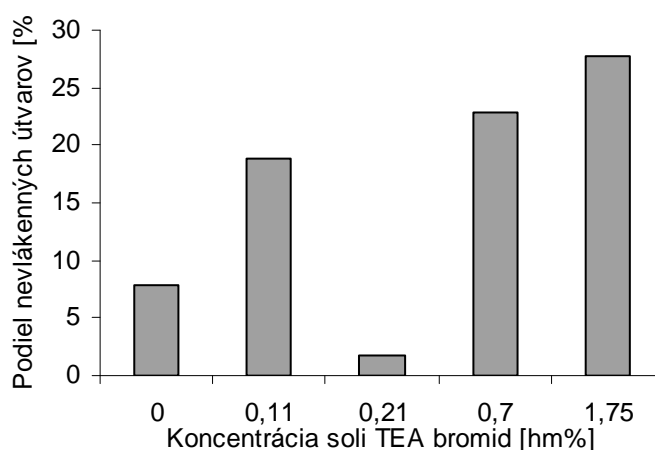
Obr.20: Graf závislosti priemeru vlákien na koncentrácii soli TEA bromid v polymérnom roztoku pre polymér Desmopan 786 S upravený sulfonáciou a bez sulfonácie.

3.7.1.3. Nevlákňové útvary

Na snímkach rastrovacieho mikroskopu je evidentné, že zvláknené vrstvy neobsahujú len nanovláčna, ale aj rôzne defekty, nežiaduce útvary rôznej veľkosti a tvaru. V programe Lucia G bol zmeraný percentuálny podiel plochy, ktorý tieto útvary zaujímajú na celkovom analyzovanom vzorku. Vzhľadom k tomu, že bol priamo meraný podiel plochy nežiadúcich útvarov, tak obsah analyzovaného vzorku pre jednotlivé vzorky nemusel byť jednotný a je uvedený v (*Tab.17,18,19*). Podiel plochy nevlákňových útvarov k celkovej ploche vzorku sa vypočíta podľa vzťahu (15).

$$\text{Podiel plochy [\%]} = \frac{\text{Celková plocha nežiadúcich útvarov [\mu\text{m}^2]}}{\text{Celková plocha vzorku [\mu\text{m}^2]}} \quad (15)$$

K analýze obsahu nežiaducich útvarov bol k dispozícii jeden obraz nanovláknovej vrstvy. Pre jednotlivé polyméry sú zväčšenia rôzne 1000x, 1500x a 3000x. K lepšiemu vyhodnoteniu by bolo treba viacej snímok z rôznych miest textílie. Namerané hodnoty podielu nevláknových útvarov sú uvedené v (Tab.17,18.19), tieto tabuľky sa nachádzajú v prílohe 2. Podiel plochy, ktorú pokrývajú nežiaduce útvary v závislosti na koncentrácii soli TEA bromid ukazuje (Obr.21). Ostatné grafy sú uvedené v prílohe 1.



Obr.21: Graf znázorňujúci podiel nevláknových útvarov v závislosti na obsahu soli TEA bromid v roztoku pre nesulfonovaný materiál DESMOPAN 786S.

3.8. Diskusia výsledkov

3.8.1. Rozpúšťanie polymérneho granulátu

Polyuretány spracovávané v tejto práci boli všetky v pevnom stave ako granulát. Preto aj vyžadovali pri rozpúšťaní istý čas. K nerozpusteniu polymérneho granulátu počas orientačného experimentu dochádzalo hlavne preto, že nebol roztok intenzívne miešaný dlhšiu dobu. K tomu aby sa zmes dobre rozpustila počas 5-tich dní, bolo nutné ju pravidelne mechanicky miešať, najlepšie v uzavretej nádobe, aby sa k roztoku nepridávala vzdušná vlhkosť.

Sulfonácia značne ovplyvňovala rýchlosť rozpúšťania polyméru. Roztoky so sulfonovaným polymérom sa rozpúšťali o niečo rýchlejšie než roztoky o rovnakej koncentrácii, ale bez sulfonácie. Príčinou môžu byť:

- sulfonová skupina $-SO_3H$, ktorá bola pravdepodobne objemnejšia než pôvodné skupiny polyméru, umožnila tak lepší prechod rozpúšťadla do statického kľbka molekuly polyméru.
- alebo, naviazaním skupiny $-SO_3H$ na reťazec polyméru došlo k rozdielnej polarizácii segmentov reťazca. Molekula polyméru sa bude teda znovu snažiť dosiahnuť stav s maximálnou možnou entropiou a zaujať najpravdepodobnejšiu konformáciu, ktorá môže byť rozdielna od konformácie molekuly pôvodného polyméru.

K čomu dochádzalo v skutočnosti bolo sťažka stanoviteľné, pretože sa nepodarilo zistiť štruktúru molekuly polyméru.

3.8.2. Zvlákňovanie polymérnych roztokov

Tvorbu nanovláknových vrstiev počas zvlákňovania obmedzoval v prípade použitého rozpúšťadla N,N-dimetylacetamidu vznik mokrých plôch na nosnej vrstve. Príčinou bolo, že sa rozpúšťadlo nestíhalo počas zvlákňovania odpariť. Možným riešením je nastavenie väčšej procesnej vzdialenosti medzi kolektorom a tŕňom (resp. valcom), poprípade ešte pridať ohrev vzduchu v zvlákňovacej komore.

Ďalším obmedzením, ktoré znižovalo kvalitu vytvorenej vláknovej vrstvy bola tvorba tzv. "fúзов". Tie vznikali počas orientačného experimentu, keď bolo k roztoku polyméru v N,N-dimetylacetamide pridaná soľ rozpustená v chloroforme. Okamžite sa

zvýšil výkon, a došlo k tvorbe kónusov na povrchu kvapky. Nevýhodou tohto zásahu je samotné rozpúšťadlo chloroform, ktoré sa odparovalo príliš rýchlo, a v roztoku sa vyzrážala soľ TEA bromid. V prípade roztokov, v ktorých bolo použité rozpúšťadlo N,N-dimetylformamid, sa tvorba nežiadúcich fúzov podarila obmedziť fúkaním ohrievaného vzduchu do zvlákňovacej komory. Ideálna teplota, udržiavaná v komore v prípade roztoku Dxx (*Tab.16*) bola 36°C. Pri tejto teplote sa na povrchu valca tvoril ideálny počet kónusov. Pri malom poklese teploty však došlo k prudkému zvýšeniu výkonu, naopak pri malom zvýšení tejto teploty k znižovaniu počtu kónusov na povrchu valca až kým nezmizli úplne.

3.8.3. Elektrická vodivosť zvlákňovaných roztokov

Hodnoty nameranej elektrickej vodivosti roztokov z druhej časti experimentu sú uvedené v (*Tab. 10,11 a 12*). Na (*Obr. 16,17 a 18*) sú uvedené grafy mernej elektrickej vodivosti v závislosti na koncentrácii soli TEA bromid. Z týchto grafov vyplýva, že so zvyšujúcou sa koncentráciou pridávanej soli do roztoku a s tým spojeným väčším množstvom disociovaných iónov v roztokoch, rastie jeho elektrická vodivosť.

Na zvyšovanie vodivosti polymérnych roztokov vplýva aj úprava polyméru sulfonáciou. Na (*Obr.22, 23 a 24*)sú uvedené grafy mernej el. vodivosti v závislosti na dobe sulfonácie. Takmer so všetkých vyplýva, že sa merná el. vodivosť rastie so zvyšovaním doby pôsobenia sulfonačnej zmesi na polymér. Len v prípade Tecoflexu 93A SG (*Obr. 23*) došlo po 5-tich hodinách k jej zníženiu. Cieľom sulfonácie bolo zvýšiť počet polárnych skupín na strane molekulového reťazca polyméru, a tým prispieť k zvýšeniu vodivosti polyméru v roztoku, čo sa aj podarilo dosiahnuť.

Vplyv obsahu vody na elektrickú vodivosť sa nepotvrdil. Z (*Obr. 39, 40*) je vidieť že jej príspevok v porovnaní materiálov upravených sulfonáciou je zanedbateľný. V prípade materiálu Tecoflex sa nepodarilo ani túto závislosť získať, pretože vzorky s obsahom vody sa nerozpustili.

3.8.4. Priemery nanovlákién

Hodnoty priemerov nanovlákién druhej časti experimentu sú uvedené v Prílohe 2. Priemery nanovlákién boli sledované v závislosti na dobe sulfonácie a jednotlivých

koncentráciách soli TEA bromid v roztoku. Tieto závislosti boli stanovené iba pre dva polymérne materiály, pretože materiál Chronoflex C80A tvoril vlákna len zriedka, a aj to pokrývali len veľmi malú plochu. Napriek tomu nanovláknové úseky zo snímok CHronoflex-u C80A mali veľmi jemný priemer v porovnaní s ostatnými zvlákňovanými materiálmi, v rozmedzí 20-100 nm.

Desmopan 786S

Na (*Obr. 20, 25 a 26*) sú znázornené grafy závislosti priemeru vlákien DESMOPAN-u 786S na koncentrácii soli v roztoku. Z grafu je vidieť, že najskôr vláknový priemer klesal. Najnižšej hodnoty bolo dosiahnuté v prípade obsahu soli 0,21 hm% a potom sa nanovláknový priemer už len zvyšoval. Na (*Obr. 27*) je pre porovnanie graf závislosti priemerov vlákien na dobe sulfonácie. Z grafu je vidieť, že vláknový priemer vplyvom sulfonácie mierne klesol, potom došlo k nárastu priemerov.

V prípade zvlákňovania z povrchu valca u roztoku Dxx, z (*Obr. 28*) plynie, že sa priemer vlákien v závislosti na dobe trvania zvlákňovania narastá. Potvrdzuje to aj teória, že v čase dochádza k zmenám v zložení roztoku. Koncentrácia polyméru v roztoku sa zvýšila v dôsledku odparenia rozpúšťadla, a teda sa zvýšil aj priemer vlákien. Medzi molekulovými reťazcami začínajú pôsobiť väčšie príťažlivé sily, majúce za následok vyťahovanie väčšieho množstva hmoty polyméru z roztoku. Pri zvlákňovaní sa to prejavilo pruhovitou uloženou kónusom na povrchu valca.

Tecoflex 93A SG

Na (*Obr. 29,30 a 31*) sú znázornené grafy závislosti priemeru vlákien TECOFLEX-u 93A SG na koncentrácii soli v roztoku. Z grafu (*Obr. 31*) je vidieť, že charakteristika vláknového priemeru sa líši. Rozdiel je v tom, že v prípade škály vrstiev vytvorených za 1 hodinu sulfonovaného polyméru vláknový priemer so zvyšujúcou sa koncentráciou soli klesal, ale od koncentrácie soli TEA bromid 0,15 hm.% prudko stúpol. Nanovláknový priemer škály nesulfonovaného polyméru jemne klesal so zvyšujúcou sa koncentráciou soli v roztoku. Na (*Obr. 32*) je pre porovnanie graf závislosti priemerov vlákien na dobe sulfonácie. Z grafu je vidieť, že vláknový priemer vplyvom sulfonácie mierne stúpol, potom však priemer vlákien s narastajúcou dobou pôsobenia sulfonácie klesal. Pri porovnaní závislostí priemerov vlákien na dobe sulfonácie oboch materiálov (*Obr. 27 a 32*) je evidentná presne opačná charakteristika chovania priemerov.

Najnižšia hodnota priemerov vlákien bola nameraná v prípade vzorku D7 (134 nm, koncentrácie TEA bromid 0,7 hm.%) a najväčšie priemery dosahovala vrstva D12 (183 nm, koncentrácia TEA bromid 1,75 hm.%).

3.8.5. Tvorba nevláknových útvarov

Podiely plôch, ktoré zaberajú nežiaduce nevláknové útvary na ploche skúmaného vzorku sú uvedené v Prílohe 1. Tento podiel bol opäť stanovovaný len v prípade dvoch materiálov. V prípade Chronoflex C80A vytvorené vrstvy vôbec nevykazovali po zosnímaní mikroskopom žiadne súvislé vláknové plochy. Vo väčšine prípadov sa len jednalo o pokrytie nosnej textílie spunbond polymérnym filmom, alebo o nadmernú tvorbu korálikov pospájaných krátkymi úsekmi nanovláknien.

Desmopan 786S

Na (*Obr. 33*) je znázornená závislosť podielu nevláknových útvarov na koncentrácii soli TEA bromid. Z grafu je vidieť, že podiel nevláknových útvarov najskôr s rastúcou koncentráciou stúpa. Pri koncentrácii 1,75 hm.% opäť klesne. Bola zisťovaná aj závislosť podielu nevláknových útvarov na dobe sulfonácie (*Obr. 34*). Maximum podielu nevláknových útvarov sa prejavil práve u materiálu upraveného sulfonáciou po dobu 1 hodiny, potom už tento podiel so zvyšujúcou sa dobou klesá.

Čo sa týka roztoku Dxx zvlákneneho kontinuálne, podiel nevláknových útvarov (*Obr. 35*) vplyvom fúkania teplého vzduchu do komory značne klesal.

Tecoflex 93A SG

Na (*Obr. 36 a 37*) je znázornená závislosť podielu nevláknových útvarov na koncentrácii soli TEA bromid polyméru sulfonovaného a nesulfonovaného. Z grafu je vidieť, že podiel nevláknových útvarov najskôr s rastúcou koncentráciou stúpa. Pri koncentrácii 0,023 hm.% pre nesulfonovaný a 0,004 hm.% pre sulfonovaný opäť klesá. Bola zisťovaná aj závislosť podielu nevláknových útvarov na dobe sulfonácie (*Obr. 38*). Maximum podielu nevláknových útvarov sa prejavil taktiež u materiálu upraveného sulfonáciou po dobu 1 hodiny, v tomto prípade sa závislosť na dobe sulfonácie nepotvrdila. Najnižší podiel nevláknových útvarov 1,12 % bol nameraný u vzorku D17 (upraveného sulfonáciou počas 5-tich hodín) a naopak najvyššia 88,56 % u vzorku D14 (upraveného sulfonáciou počas 1 hodín). Tabuľky a grafy sú uvedené v prílohe 1 a 2.

4. ZÁVER

Táto diplomová práca sa zaoberá elektrostatickým zvlákňovaním polyuretánov pre medicínske aplikácie.

V práci bol skúmaný vplyv sulfonácie a obsahu soli a vody na parametre roztokov a zvlákňovací proces jednotlivých skúšaných materiálov, a vplyv na výsledné nanovláknové vrstvy.

Z experimentu vyplýva, že so zvyšujúcou sa koncentráciou pridávanej soli a s tým spojeným väčším množstvom disociovaných iónov v roztokoch, rastie ich elektrická vodivosť. Bol skúmaný aj vplyv sulfonácie na el. vodivosť polymérnych roztokov. U oboch materiálov merná el. vodivosť rastie so zvyšovaním doby pôsobenia sulfonačnej zmesi na polymér. Len v prípade Tecoflexu 93A SG (*Obr. 23*) došlo po 5-tich hodinách k jej zníženiu.

V prípade skúmanej závislosti zmeny priemeru vlákien na obsahu soli v roztoku sa zistené charakteristiky u oboch materiálov mierne rozchádzajú. V prípade Desmopan 786S v dôsledku pridania soli priemer vlákien klesne a následne stúpa ako v prípade sulfonovaného, tak aj v prípade nesulfonovaného materiálu. Materiál Tecoflex 93A SG má pre materiál upravovaný sulfonáciou podobnú charakteristiku ako Desmopan 786S. Avšak v prípade nesulfonovaného materiálu sa pokles priemeru vlákien po pridaní soli a jej zvyšujúcou sa koncentráciou i naďalej znižuje.

Podiel plôch, ktoré zaberajú nežiaduce nevláknové útvary na ploche skúmaného vzorku Desmopan 786S najskôr s rastúcou koncentráciou stúpa. Pri koncentrácii 1,75hm.% opäť klesne. V prípade materiálu Tecoflex 93A SG je priebeh obdobný vid'. (*Obr. 36 a 37*) a (*Obr. 33*) len s výraznejším posunom prelomenia tejto charakteristiky smerom k nižšiemu obsahu soli. Závislosť podielu nevláknových útvarov na dobe sulfonácie na (*Obr. 34*) pre materiál Desmopan 786S prejavil maximum podielu nevláknových útvarov práve u materiálu upraveného sulfonáciou po dobu 1 hodiny, potom už tento podiel so zvyšujúcou sa dobou klesal. V prípade materiálu Tecoflex 93A SG sa žiadna významnejšia závislosť podielu nevláknových útvarov na dobe sulfonácie nepotvrdila.

Najvýznamnejší úspech pri zvlákňovaní zaznamenal materiál Desmopan 786S, ktorý sa prejavil aj ako vhodný pre zvlákňovanie z povrchu, ktoré bolo zaznamenané v prípade roztoku D12 (z tŕňa) a Dxx (z povrchu valca). Receptúra týchto roztokov je

uvedená v (Tab. 14 a 16). Problémy pri zvlákňovaní robila tvorba „fúзов“. Tento problém bol odstránený fúkaním teplého vzduchu do komory, ale keďže po čase začal so zvyšujúcou sa teplotou proces ustávať, bolo nutné tento vzduch zasa ochladiť. Preto je dôležité pri zvlákňovaní týchto roztokov udržiavať v komore konštantnú teplotu $T=36^{\circ}\text{C}$, samozrejme pri konštantnom zložení zvlákňovaného roztoku, čo pri zvlákňovaní na laboratórnom zariadení nebolo možné.

Vplyv sulfonácie na zvlákňovanie z povrchu kvapky sa nepotvrdil, pretože jeho dopad nebol taký významný. K zvlákňovaniu u povrchu nedošlo. Oveľa významnejší vplyv mala koncentrácia soli v roztoku. Z dôvodu čistoty procesu, vzhľadom na to, že sa jedná o medicínske polyuretány je sulfonácia klasifikovaná ako zbytočná a proces významne neposúva.

Z tejto diplomovej práce by sa mohlo vychádzať pri ďalšom štúdiu vplyvu procesných parametrov ako teplota a RH%, meniace sa zloženie roztoku pri zvlákňovaní na zvlákňovanie a vytvorené vláknové vrstvy. Ďalšia práca by mohla byť zameraná a presnejšiu kvantifikáciu procesu v užšom rozmedzí obsahu soli TEA bromid v roztoku a to pri koncentrácii 1,5 až 2,1 hm.% pri ideálnej koncentrácii polyméru Desmopan 786S v roztoku 12 hm.%.

5. LITERATÚRA

- [1] Růžicková, J.: Elektrostatické zvlákňování nanovláken. Skripta TUL 2004, ISBN 80-7083-867-1.
- [2] Huang Z., Zhang Y.-Z. , Kotaki M., Ramakrishna S.: A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 15, November 2003, Pages 2223-2253.
- [3] Růžicková, J.: Elektrostatické zvlákňování a rozprašování. Liberec, 2004, nevydaná publikace.
- [4] <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrospinning.html>.
- [5] <http://web.mit.edu/rutledgegroup/projects/projects.html>.
- [6] Grafe T.,Graham K.: Polymeric Nanofibers and Nanofiber Webs: A New Class of Nonwovens, INTC 2002: International Nonwovens Technical Conference, Atlanta, Georgia, September 24-26, 2002.
- [7] Dombrow, Bernard. A., Stoy, A.: Polyuretany, 1. vyd., Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
- [8] Hepburn,C.: Polyurethane Elastomers, 1. vyd., London : Applied Science, 1982.
- [9] Mleziva, J.:Polymery struktura vlastnosti a použití, Sobotáles, Praha 1993.
- [10] Kálal, J. Mleziva, J.: Základy makromolekulární chemie, SNTL, Praha 1986.
- [11] Ducháček V.: Polymery- výroba, vlastnosti, zpracování, použití, 2.vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2006.
- [12] <http://projektalfa.ic.cz/polyadice.htm>.
- [13] Kovačič L., Bína J.: Plasty - vlastnosti, spracovanie, využitie, Edícia chemickej literatúry, 1. vyd., Alfa, Bratislava 1974.
- [14] <http://www.ellacs.eu/products.php?category=7>.
- [15] Vohlídal, J.: Makromolekulární chemie, Praha, 1995.
- [16] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/polyelektrolyt.html.
- [17] Vollmert,B.:Základy makromolekulární chemie, Praha, 1970.
- [18] Vodseďálková, K.: Vliv solí na elektrostatického zvlákňování, diplomová práce, TUL, 2006.
- [19] Wagner, J.: Fyzika, Skripta VŠST, Liberec 1979.
- [20] Bošek, J.: Chemie, Skripta VŠST, Liberec 1985
- [21] <http://www.akvarijni.cz/AC/vodivost.htm>.

- [22] Meissner, B., Zilvar, V.: Fyzika polymerů- Struktura a vlastnosti polymerních materiálů, SNTL, Praha, 1987.
- [23] Koller, L.: Analytická chémia- Princípy analytických metód pre anorganickú prvkovú analýzu, študijný materiál, Technická Univerzita v Košiciach, Košice, 2002
- [24] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/roztoky_makromolekul.html.
- [25] Fišer, B., Mizera, S.: Základy obecné a fyzikální chemie, Praha 1968.
- [26] Němcová, I., Čermáková, L., Rychlovský, P.: Spektrometrické analytické metody I, Univerzita Karlova v Praze, 2004
- [27] Demir, M.M., Yilgor, I., Yilgor, E., Erman, B.: Electrospinning of polyurethane fibres, Polymer, 43 (2002), 3303-3309.
- [28] <http://www.estane.com/technology/Medical.asp>.
- [29] http://www.cardiotech-inc.com/chronoflex_al_factsheet.html.
- [30] <http://tpe-u.com/tpu/emea/en/docguard/A4011.pdf?docId=47029>.
- [31] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/140023>.
- [32] <http://www.gfschemicals.com/Search/MSDS/1513MSDS.PDF>.
- [33] Svoboda, J. a kolektiv: Organická chemie I., 1.vyd., VŠCHT v Praze, Praha, 2005
- [34] <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/arome/zapisy/sesulfo.htm>.
- [35] Svoboda, J.: Organická syntéza I., 1.vyd., VŠCHT v Praze, Praha, 2000
- [36] VEGA TS 5130, Technický popis a návod k obsluze, Tescan.
- [37] LUCIA, Uživatelská příručka, System for Image Processing and Analysis, Laboratory Imaging.
- [38] Dvořák, J., Koryta, J.: Elektrochemie, 3. vyd., Praha : Academia, 1983.
- [39] WO 2005/024101
- [40] Kovačič, Ľudomír; Bína, Jaroslav. Plasty : vlastnosti, spracovanie, využitie. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1974. 339 s. Edícia chemickej literatúry.

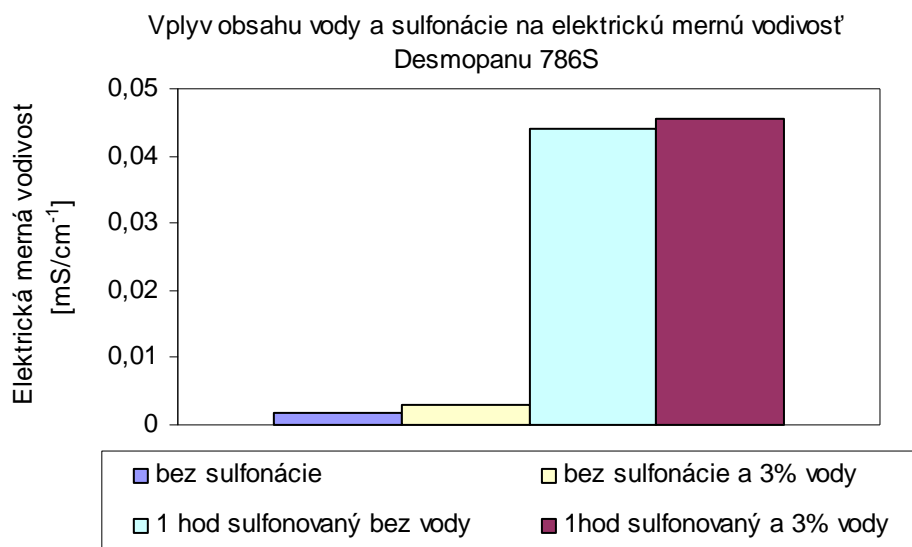
ZOZNAM PRÍLOH:

- Príloha 1:* Grafy závislostí mernej elektrickej vodivosti, priemerov vlákien a nevláknových útvarov.
- Príloha 2:* Tabuľky zloženia a úprav roztokov, procesných podmienok, priemerov vlákien a nevláknových útvarov.
- Príloha 3:* Obrázky elektrónovej skenovacej mikroskopie.
- Príloha 4:* Grafy spektier FTIR analýzy materiálov Desmopan 786S a Tecoflex 93A SG

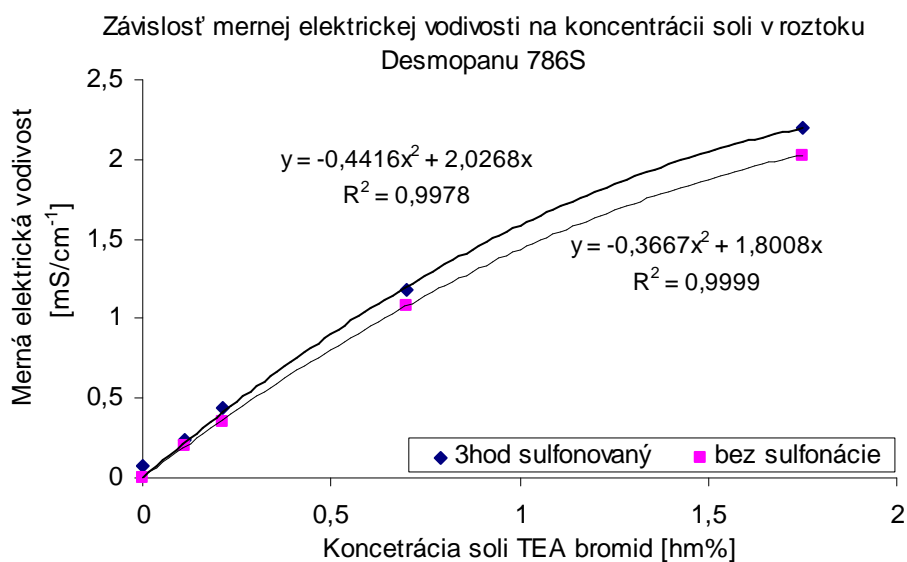
PRÍLOHA 4

PRÍLOHA 1

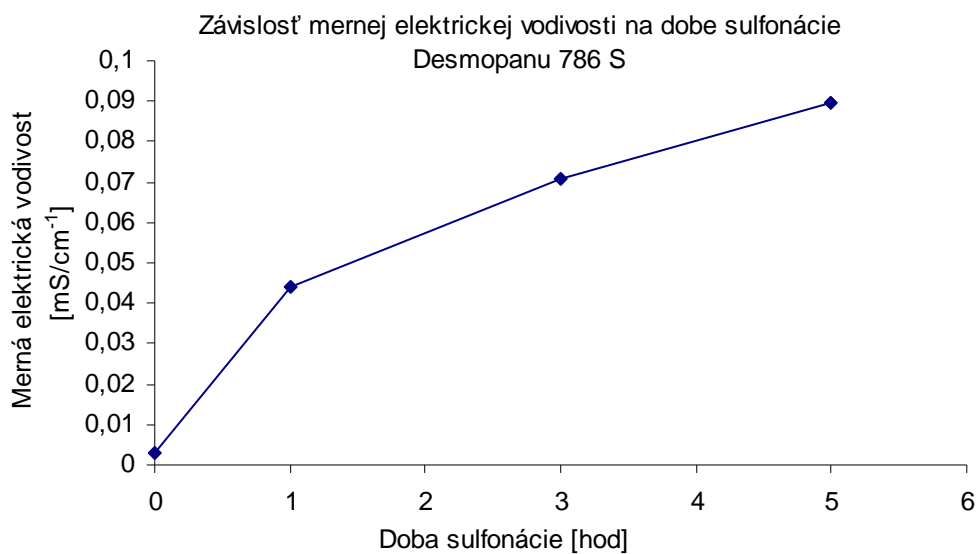
Desmopan 786 S



Obr.39: Graf vplyvu obsahu vody a sulfonácie na elektrickú mernú vodivosť Desmopanu 786S

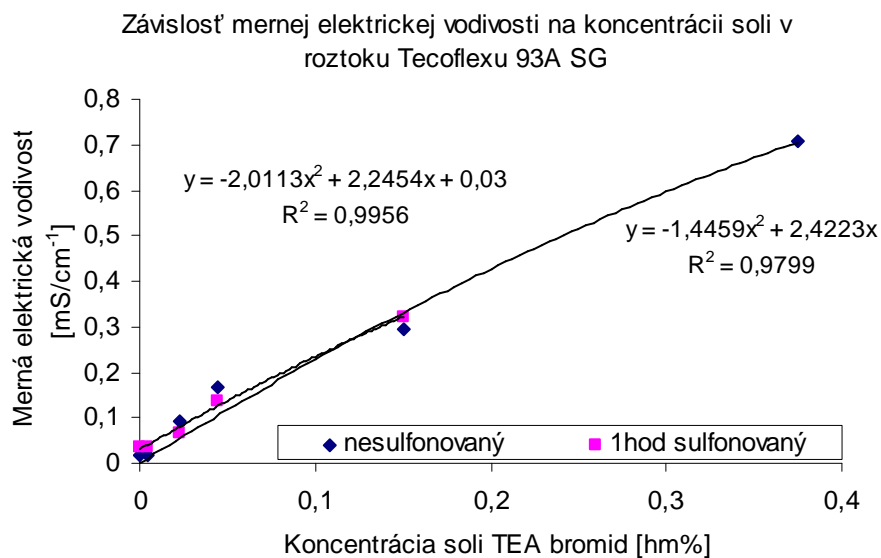


Obr.16:Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti na koncentrácii soli v roztoku Desmopanu 786S.

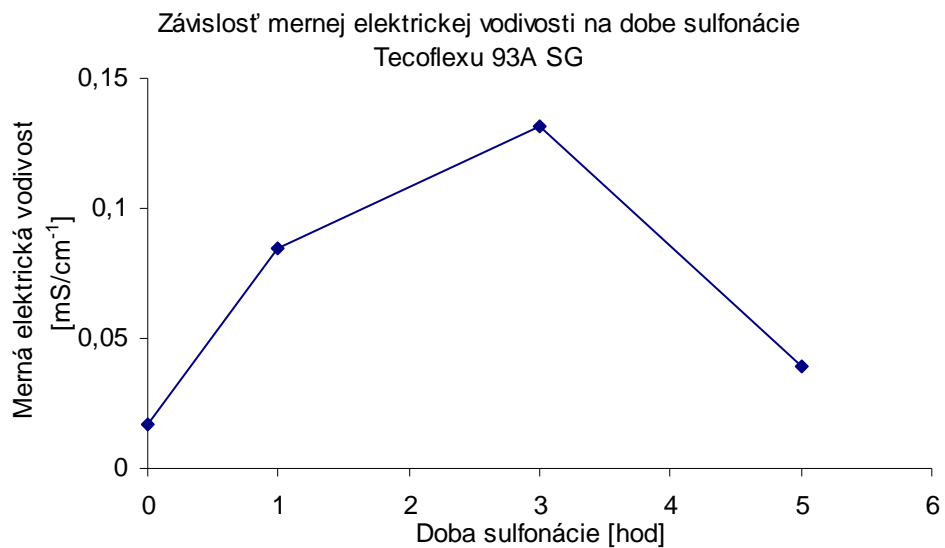


Obr.22: Graf závislosti mernej elektrickej sulfonácie na dobe Desmopanu 786S.

Tecoflex 93A SG

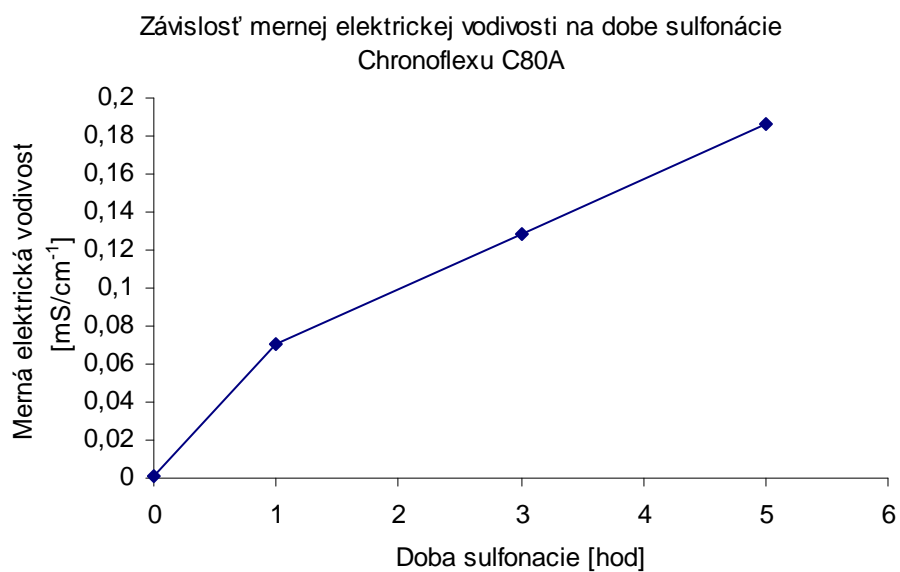


Obr.17: Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti na koncentrácii soli v roztoku Tecoflexu 93A SG.

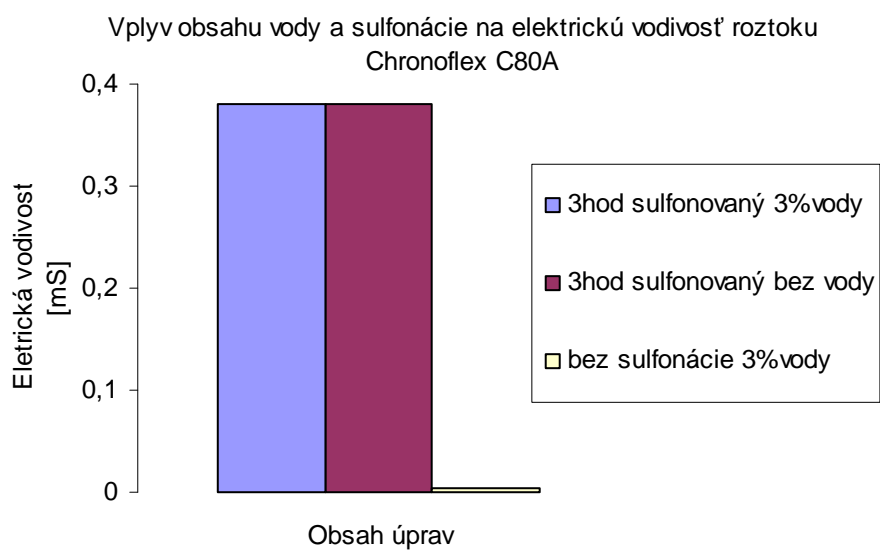


Obr .23: Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti na dobe sulfonácie materiálu Tecoflex 93A SG.

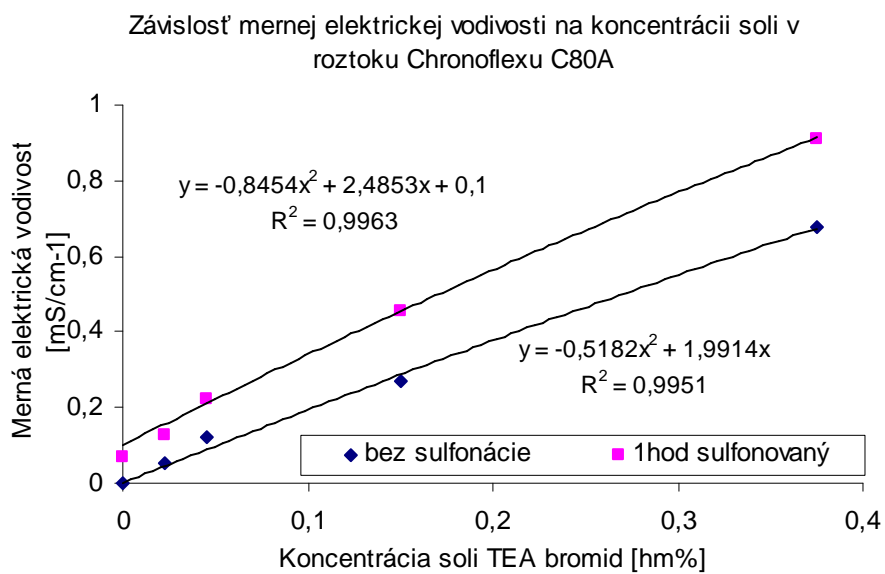
Chronoflex C80A



Obr.24: Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti na dobe sulfonácie Chronoflexu C80A.



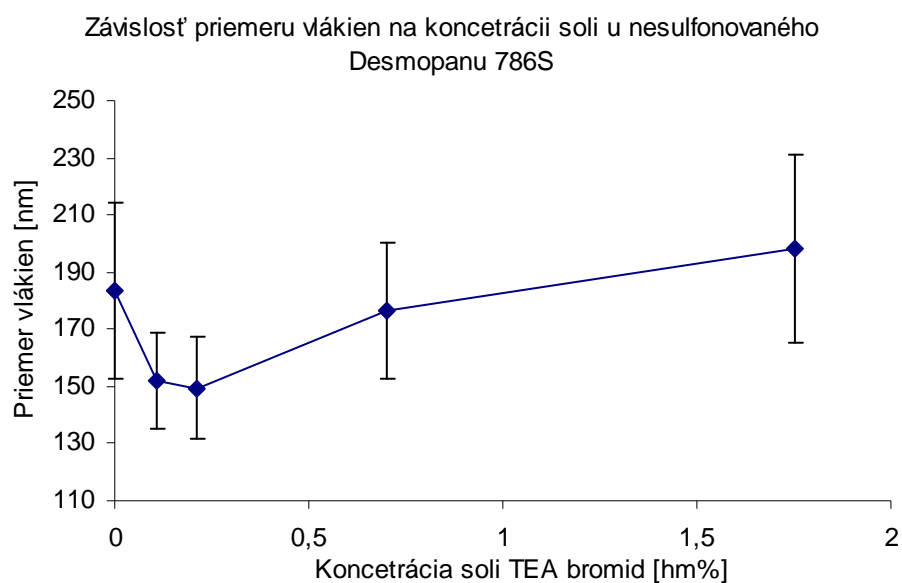
Obr.40: Graf vplyvu obsahu vody a sulfonácie na elektrickú mernú vodivosť Chronoflexu C80A



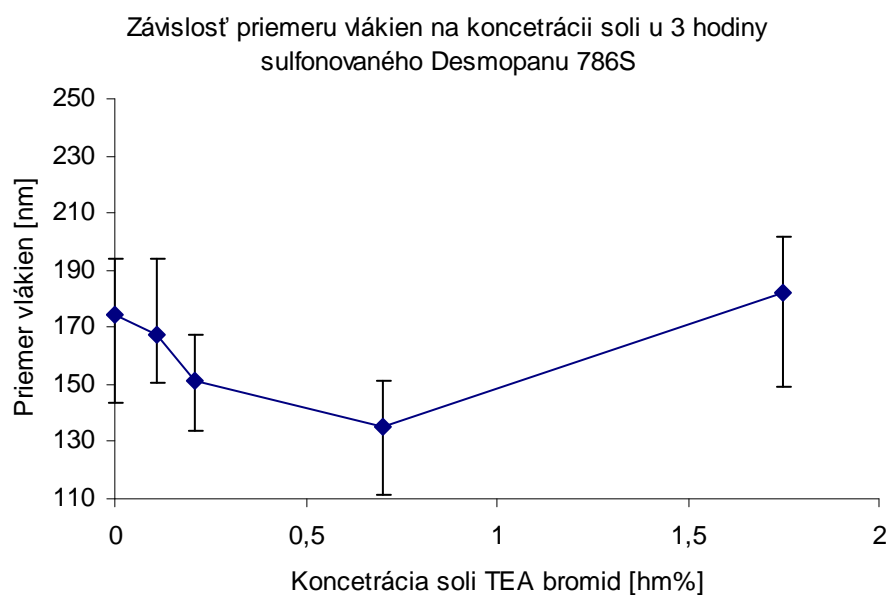
Obr.18: Graf závislosti mernej elektrickej vodivosti na koncentrácii soli v roztoku Chronoflexu C80A.

Priemery vlákien

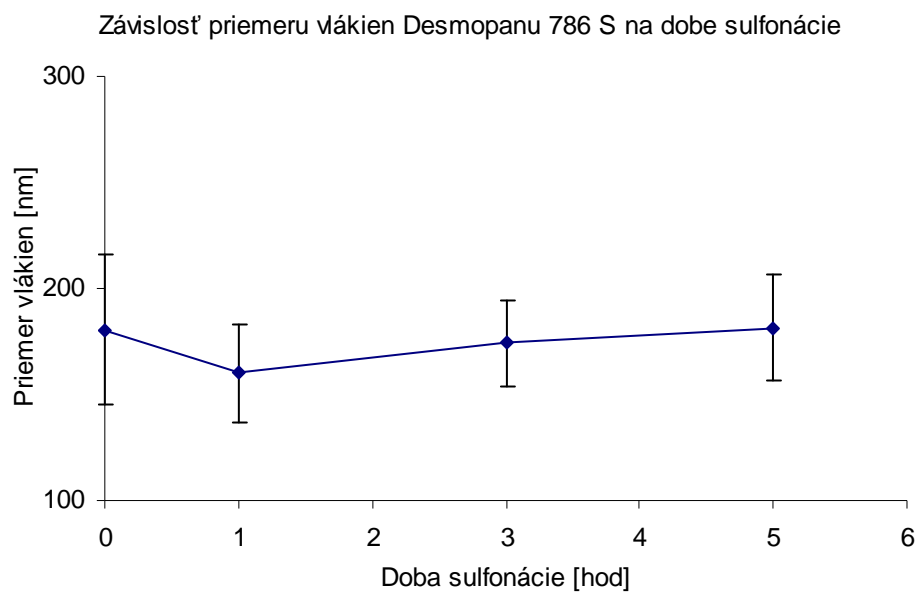
Desmopan 786 S



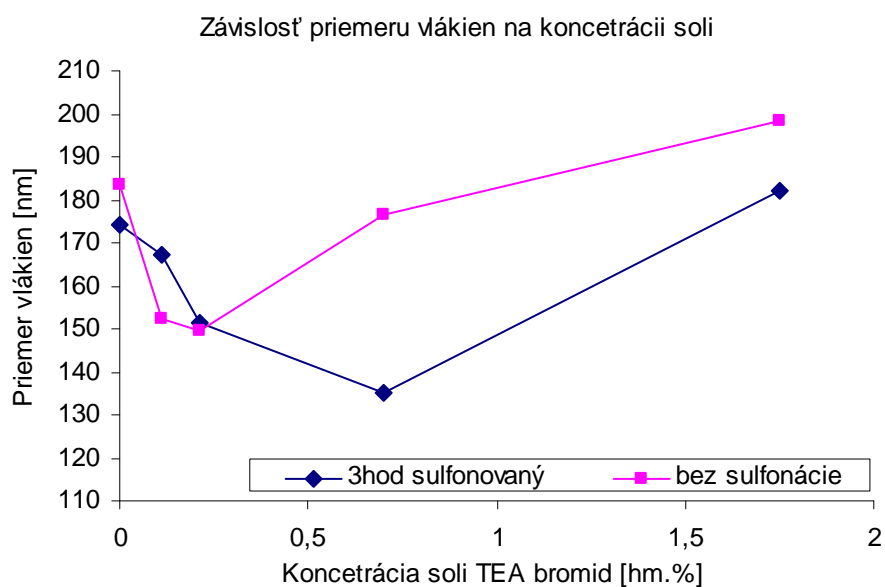
Obr.25: Graf závislosti priemeru vlákien na koncentrácii soli v roztoku nesulfonovaného Desmopanu 786 S.



Obr.26: Graf závislosti priemeru vlákien na koncentrácii soli v roztoku 3 hodiny sulfonovaného Desmopanu 786 S.



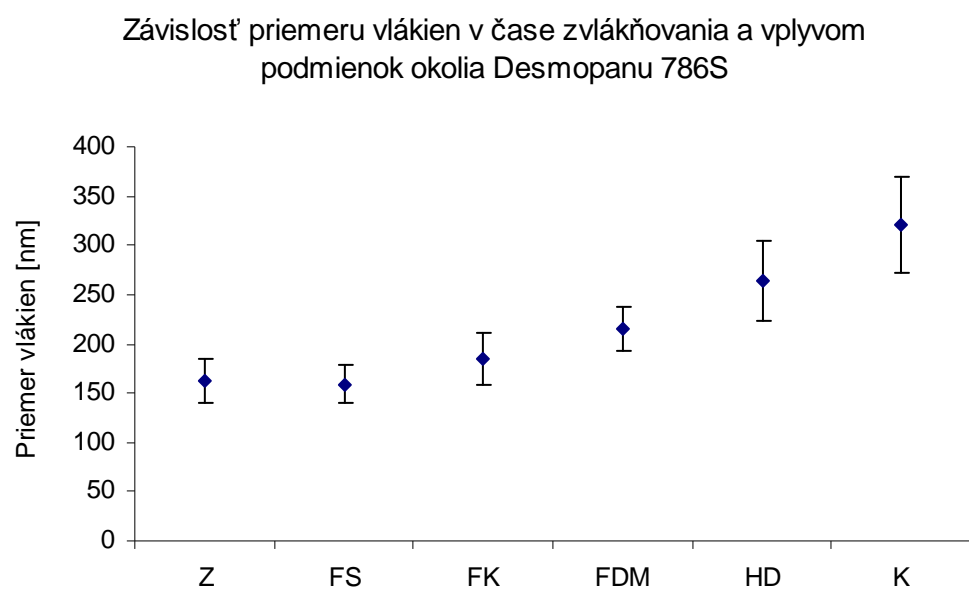
Obr.27: Graf závislosti priemeru vlákien Desmopanu 786 S na dobe sulfonácie.



Obr.20: Graf porovnávajúci závislosti priemeru vlákien na koncentrácii soli v roztoku sulfonovaného a nesulfonovaného Desmopanu 786 S.

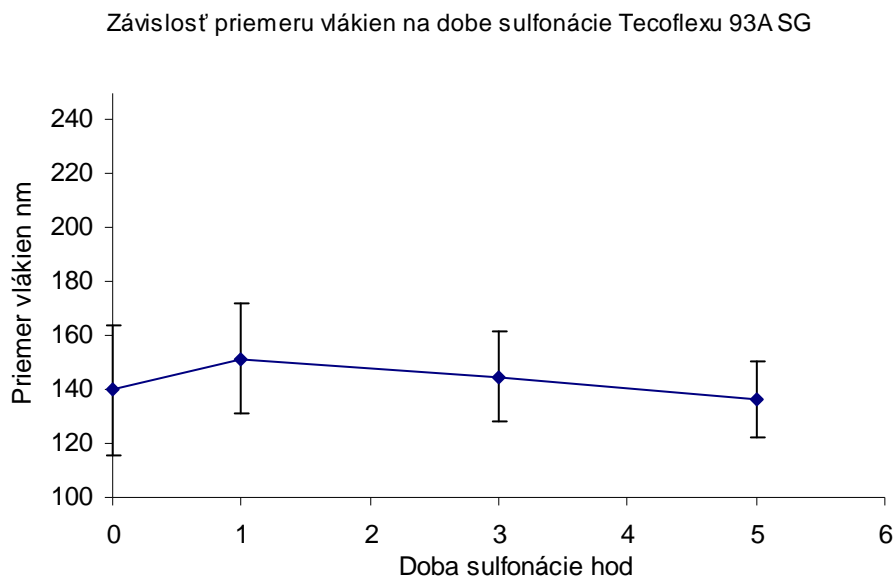
Desmopan zvláknený z povrchu valca

Roztok Dxx

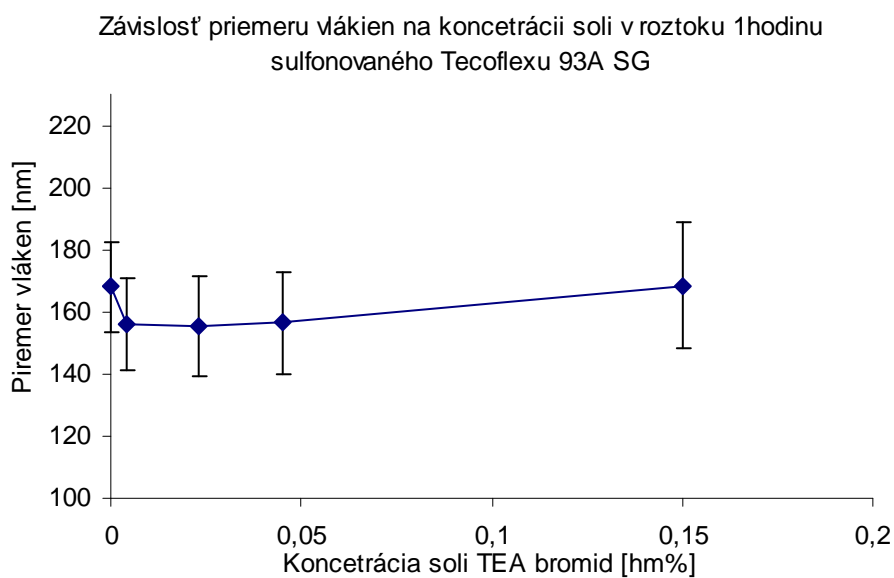


Obr. 28: Závislosť priemeru vlákien v čase zvlákňovania a vplyvom podmienok okolia Desmopanu 786S, zvlákneného roztoku Dxx.

Tecoflex 93A SG

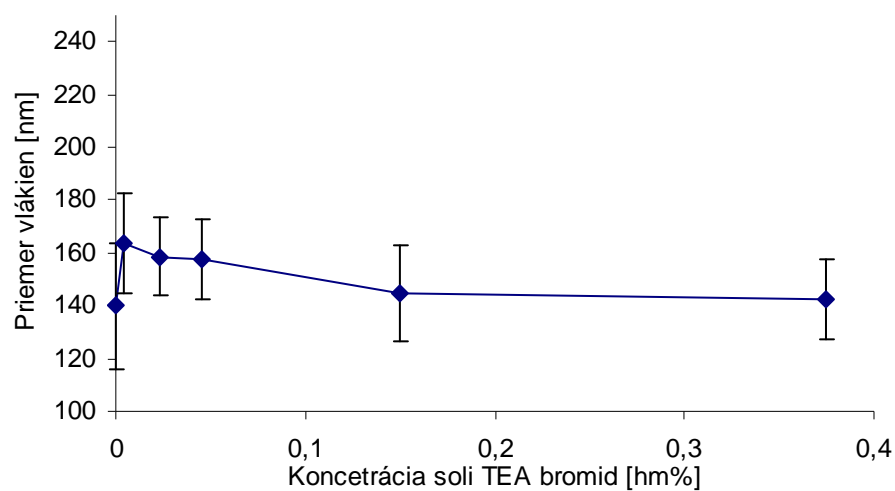


Obr. 32: Graf závislosti priemeru vlákien na dobe sulfonácie Tecoflexu 93A SG



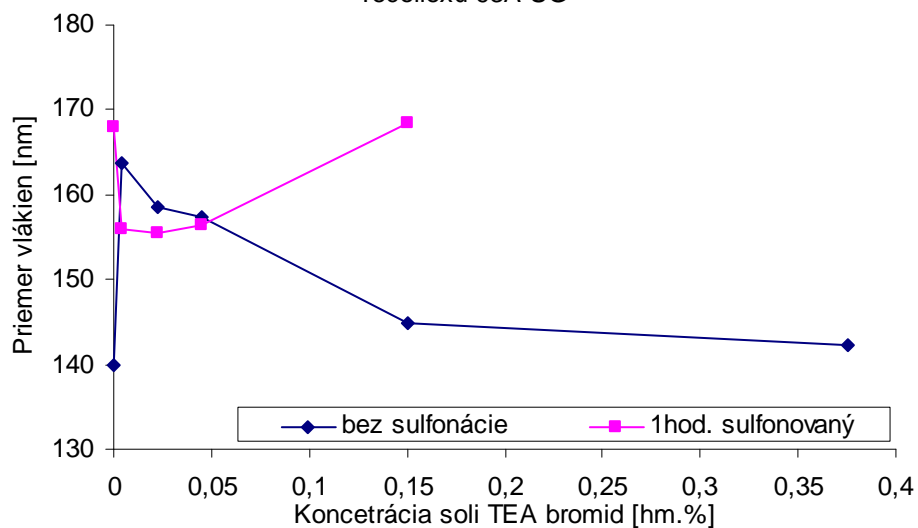
Obr.29: Graf závislosti priemeru vlákien na koncentrácii soli 1hodinu sulfonovaného Tecoflexu 93A SG

Závislosť priemeru vlákien na koncentrácii soli v roztoku
nesulfonovaného Tecoflexu 93A SG



Obr.30: Graf závislosti priemeru vlákien na koncentrácii soli v roztoku nesulfonovaného Tecoflexu 93A SG.

Závislosť priemeru vlákien na koncentrácii soli v roztoku
Tecoflexu 93A SG

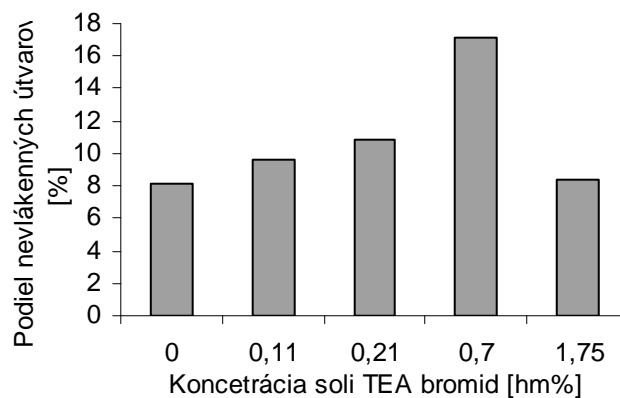


Obr.31: Graf závislosti priemeru vlákien na koncentrácii soli v roztoku sulfonovaného a nesulfonovaného Tecoflexu 93A SG

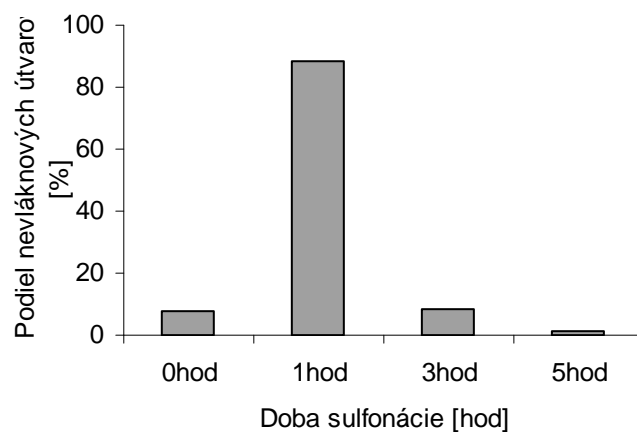
NEVLÁKENNÉ ÚTVARY

Desmopan 786S

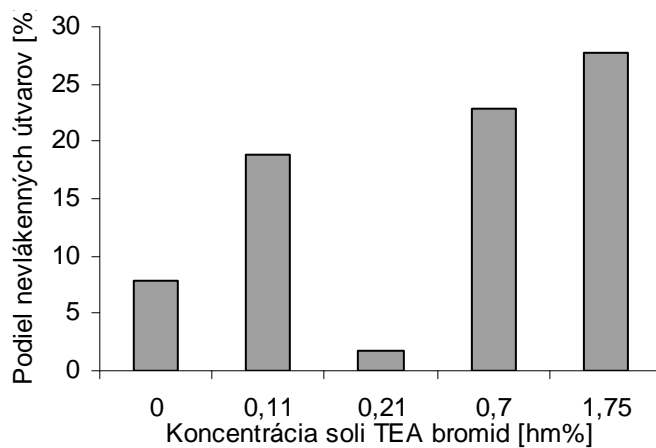
Obr.33: Graf podielu plochy nevláknových útvarov 3hodiny sulfonovaného Demopanu 786S



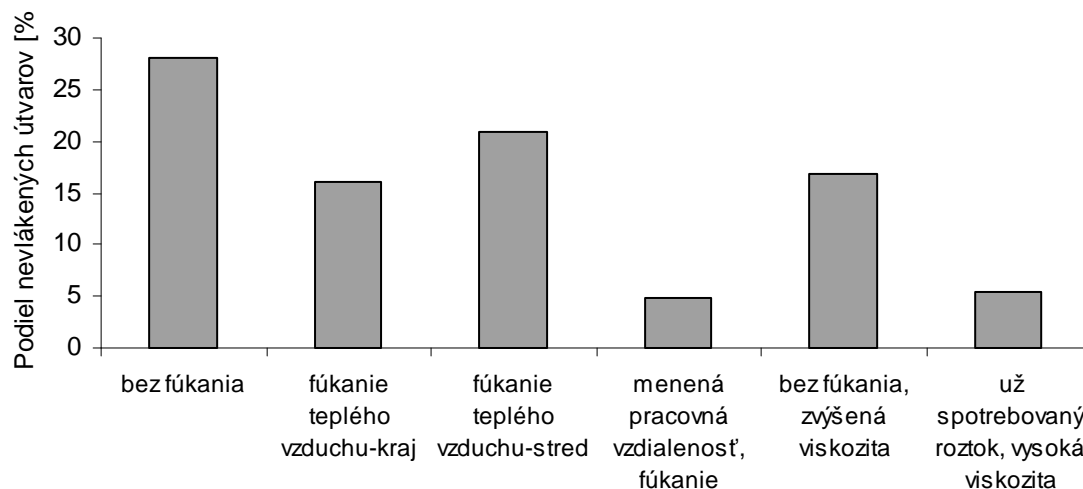
Obr.34: Graf podielu nevláknových útvarov na dobe sulfonácie Demopanu 786S.



Obr. 21: Graf podielu nevláknových útvarov na obsahu soli nesulfonovaného Desmopanu 786S

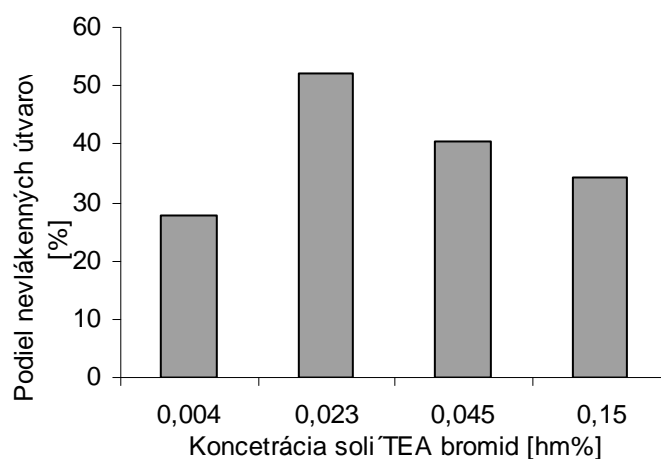


Obr.35: Graf podielu nevláknových útvarov jednotlivých procesných zásahov pri zvlákňovaní roztoku Dxx kontinuálnou metódou- Desmopan 786S

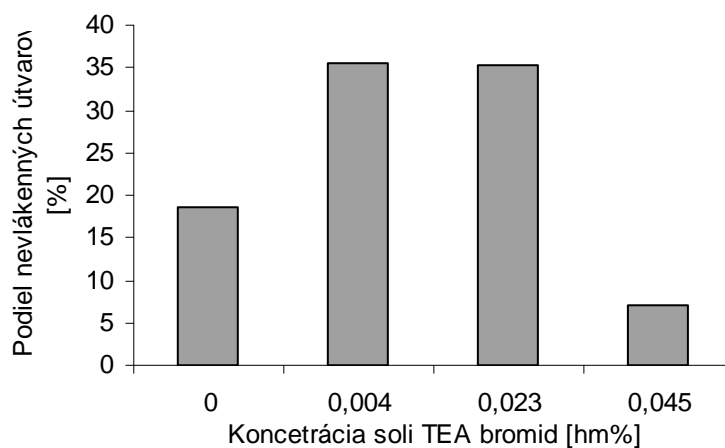


Tecoflex 93A SG

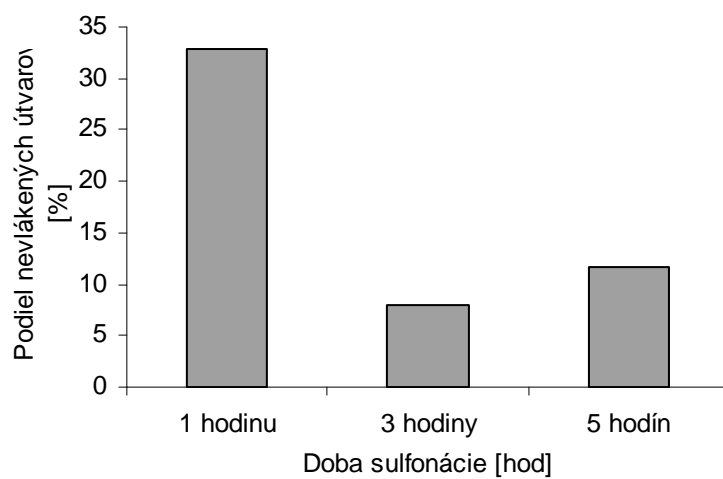
Obr.36: Graf podielu plochy nevláknových útvarov na koncentrácii soli nesulfonovaného TECOFLEX 93A SG



Obr.37: Graf podielu plochy nevláknových útvarov na obsahu soli 1hodinu sulfonovaného TECOFLEX 93A SG



Obr.38: Graf podielu nevláknových útvarov na dobe sulfonácie Tecoflexu 93A SG



PRÍLOHA 2

Tab.13: Zloženie a procesné parametre Tecoflexu® 93A SG.

Číslo roztoku	c PUR [hm%]	t sulfonácie [hod]	Obsah soli [hm%]	Obsah vody [hm%]	U [kV]	d _{proces} [mm]	Rozpustnosť
T1	7	0	0	0	55	140	Rozpustný dobre
T2	7	0	0,004	0	55	140	Rozpustný dobre
T3	7	0	0,023	0	55	140	Rozpustný dobre
T4	7	0	0,045	0	55	140	Rozpustný dobre
T5	9	1	0	0	55	140	Rozpustný dobre
T6	9	3	0	0	55	140	Rozpustný dobre
T7	9	1	0,004	0	55	140	Rozpustný dobre
T8	9	1	0,045	0	55	140	Rozpustný dobre
T8,5	9	1	0,023	0	55	140	Rozpustný dobre
T9	7	1	0	0	55	140	Rozpustný dobre
T10	7	3	0	0	55	140	Rozpustný dobre
T11	7	0	0	3			Nerozpustil sa
T12	7	0	0,045	3			Nerozpustil sa
T13	7	0	0,023	3			Nerozpustil sa
T14	7	0	0,150	0	55	140	Rozpustný dobre
T15	7	0	0,375	0	55	140	Rozpustný dobre
T16	9	1	0,150	0	55	140	Rozpustný dobre
T17	9	1	0,375	0			Nerozpustil sa
T18	7	5	0	0	55	140	Rozpustný dobre

Tab.14: Zloženie a procesné parametre Desmopan® 786S.

Číslo roztoku	c PUR [hm%]	t sulfonácie [hod]	Obsah soli [hm%]	Obsah vody [hm%]	U [kV]	d _{proces} [mm]	Rozpustnosť
D1	10	0	0	0	55	140	Rozpustný dobre
D2	12	0	0	0	55	140	Rozpustný dobre
D3	15	0	0	0	55	140	Rozpustný dobre
D4	12	3	0	0	55	140	Rozpustný dobre
D5	12	3	0,105	0	55	140	Rozpustný dobre
D6	12	3	0,210	0	55	140	Rozpustný dobre
D7	12	3	0,700	0	55	140	Rozpustný dobre
D8	12	3	1,750	0	55	140	Rozpustný dobre
D9	12	0	0,105	0	55	140	Rozpustný dobre
D10	12	0	0,210	0	55	140	Rozpustný dobre
D11	12	0	0,700	0	55	140	Rozpustný dobre
D12	12	0	1,750	0	55	140	Rozpustný dobre
D13	12	0	0	0	55	140	Rozpustný dobre
D14	12	1	0	0	55	140	Rozpustný dobre
D15	12	0	0	3	55	140	Rozpustný dobre
D16	12	1	0	3	55	140	Rozpustný dobre
D18	12	5	0	0	55	140	Rozpustný dobre
D19	12	0	0,700	3	55	140	Rozpustný dobre

Tab.15: Zloženie a namerané procesné parametre Chronoflexu® C80A.

Číslo roztoku	c PUR [hm%]	t sulfonácie [hod]	Obsah soli [hm%]	Obsah vody [hm%]	U [kV]	d _{proces} [mm]	Rozpustnosť
C1	10	0	0	0	55	140	Rozpustný dobre
C2	15	0	0	0	55	140	Rozpustný dobre
C3	20	0	0	0	55	140	Rozpustný dobre
C4	10	0	0,045	3	55	140	Rozpustný dobre
C5	10	0	0	3	55	140	Rozpustný dobre
C6	10	0	0,045	0	55	140	Rozpustný dobre
C7	10	3	0	0	55	140	Rozpustný dobre
C8	10	3	0	3	55	140	Rozpustný dobre
C9	10	1	0	0	55	140	Rozpustný dobre
C10	10	1	0,023	0	55	140	Rozpustný dobre
C11	10	0	0,150	0	55	140	Rozpustný dobre
C12	10	0	0,375	0	55	140	Rozpustný dobre
C16	10	1	0	0	55	140	Rozpustný dobre
C17	10	1	0	3	55	140	Rozpustný dobre
C18	10	1	0,023	0	55	140	Rozpustný dobre
C19	10	1	0,045	0	55	140	Rozpustný dobre
C20	10	1	0,150	0	55	140	Rozpustný dobre
C21	10	1	0,375	0	55	140	Rozpustný dobre
C22	10	5	0	0	55	140	Rozpustný dobre

Tab.9: Koncentrácia soli a elektrická vodivosť roztokov Desmopan 786 S

Označenie roztoku	Koncentrácia TEAbromid [hm%]	Elektrická vodivosť roztoku	
		Nameraná hodnota [mS]	Merná el.vodivosť [mS.cm ⁻¹]
Desmopan 786 S 3hodiny sulfonovaný			
4	0	0,21	0,071
5	0,105	0,7	0,237
6	0,21	1,3	0,439
7	0,7	3,5	1,183
8	1,75	6,5	2,197
Desmopan 786 S nesulfonovaný			
13	0	0,0085	0,003
9	0,105	0,6	0,203
10	0,21	1,05	0,355
11	0,7	3,2	1,082
12	1,75	6	2,028

Tab.10: Koncentrácia soli a elektrická vodivosť roztokov Tecoflex 93A SG

Označenie roztoku	Koncentrácia TEAbromid [hm%]	Elektrická vodivosť roztoku	
		Nameraná hodnota [mS]	Merná el.vodivosť [mS.cm ⁻¹]
Tecoflex 93A SG nesulfonovaný			
1	0	0,05	0,017
2	0,004	0,05	0,017
3	0,023	0,27	0,091
4	0,045	0,5	0,169
14	0,150	0,87	0,294
15	0,375	2,1	0,710
Tecoflex 93A SG 1hodinu sulfonovaný			
5	0	0,1	0,034
7	0,004	0,11	0,037
8,5	0,023	0,2	0,068
8	0,045	0,4	0,135
16	0,150	0,95	0,321

Tab.11: Koncentrácia soli a elektrická vodivosť roztokov Chronoflex C80A

Označenie roztoku	Koncentrácia TEAbromid [hm%]	Elektrická vodivosť roztoku	
		Nameraná hodnota [mS]	Merná el.vodivosť [mS.cm ⁻¹]
Chronoflex C80A nesulfonovaný			
1	0	0,002	0,0008
10	0,023	0,160	0,0541
6	0,045	0,360	0,1217
11	0,150	0,80	0,2704
12	0,375	2,000	0,6761
Chronoflex C80A 1hodinu sulfonovaný			
16	0	0,21	0,0710
18	0,023	0,38	0,1285
19	0,045	0,65	0,2197
20	0,150	1,35	0,4563
21	0,375	2,70	0,9127

Tab.16: Roztok úspešne zvláknový kontinuálnou metódou Desmopan 786 S

Číslo roztoku	c PUR [hm%]	t sulfonácie [hod]	Obsah soli [hm%]	Obsah vody [hm%]	Elektrická vodivosť	
					El.vodivosť [mS]	Merná el.vodivosť [mS/cm ⁻¹]
Dxx	12	0	2,1	0	7,5	2,535
Klimatické podmienky			RH [%]=36 T [°C]=23			

Nevláknenné útvary a chovanie roztoku pri zvlákňovaní:

Tab.17: Spracované hodnoty podielu nežiadúcich útvarov a chovanie roztokov pri zvlákňovaní

Číslo vzorku	Zväčšenie	Celková plocha [μm^2]	Podiel plochy nežiadúcich útvarov [%]	Chovanie v elektrost. poli
D3	1000	21609	16,12	Málo kónusov, bez viditeľne bielej plochy vlákien
D4	1000	21609	8,11	Pribúda počet kónusov, ale stále zvlákňuje rýchlo
D5	1000	21609	9,57	Spotr. pomalšie a zvl.neochotne
D6	1000	21609	10,86	Spotr. pomalšie, zvl.ochotne
D7	1000	21609	17,08	Spotr. pomalšie, zvl. ochotne
D8	1000	21609	8,43	Spotr. pomalšie, zvl. ochotne
D13	1000	21609	7,91	Zvlákňuje neochotne
D9	1000	21609	18,78	Spotr. rýchlo, zvl.ochotnejšie
D10	1000	21609	1,67	Spotr. pomalšie, zvl. ochotne
D11	1000	21609	22,9	Spotr. pomalšie, zvl. ochotne
D12	1000	21609	27,79	Zvlákňuje z povrchu!!!
D14	1000	21609	88,56	Spotr. pomalšie, zvl.ochotnejšie
D15	1000	21609	10,52	Kvapka sa rýchlo vyzvlákni
D16	1500	7110	36,8	Kvapka vydrží dlho zvlákňovať
D17	3000	2500	1,12	Zvlákňuje veľmi ochotne
D19	1000	21609	14,01	Zvlákňuje ale neochotne

Tab.18: Nežiadúce útvary kontinuálne zvlákneného Desmopan 786S

Číslo vzorku	Zväčšenie	Celková plocha [μm^2]	Podiel plochy nežiadúcich útvarov [%]	Ovplynenie procesu
Z	3000	2500	28,09	bez fúkania
FK	3000	2500	16,13	fúkanie teplého vzduchu- výrez kraj
FS	3000	2500	20,85	fúkanie teplého vzduchu- výrez stred
FDM	3000	2500	4,91	menená pracovná vzdialenosť, fúkanie
HD	3000	2500	16,88	bez fúkania, zvýšená viskozita, vyššia pracovná vzdialenosť
K	3000	2500	5,47	roztok sa spotrebováva, vysoká viskozita. Konec zvlákňovania

Tab.19: Spracované hodnoty podielu nežiadúcich útvarov a chovanie roztokov pri zvlákňovaní

Číslo vzorku	Zväčšenie	Celková plocha [μm^2]	Podiel plochy nežiadúcich útvarov [%]	Chovanie v elektrost. poli
T2	1000	21609	27,69	Spotr. veľmi zvl.neochotne
T3	3000	2500	52,24	Spotr. veľmi zvl. neochotne
T4	3000	2500	40,32	Zvlákňuje ochotnejšie
T5	3000	2500	18,59	Zvlákňuje ochotnejšie
T6	3000	2500	37,64	Zvlákňuje ochotnejšie
T7	1000	21609	35,58	Spotrebuje rýchlo ale zvl. ochotne
T8	1000	21609	7,06	Spotr. pomalšie, zvl. ochotne
T8,5	1000	21609	35,41	Spotr. pomalšie, zvl. ochotne
T9	3000	2500	32,95	Zvlákňuje ochotnejšie
T10	1000	21609	7,91	Zvlák. ochotne, spot. pomaly
T14	1000	21609	34,22	Zvlákňuje ochotnejšie
T18	3000	2500	11,67	Zvlákňuje veľmi ochotne

Tab.20: Spracovanie orientačného experimentu I.

Č. roztoku	Druh PU	C (hm.%)	Obsah vody (hm%)	Obsah soli (hm%)	Chovanie
12	Desmopan	8	3	0	Tvorí kónusy, však bez nanovlákieň
2	Chronoflex	10	3	0	Tvorí veľa kónusov avšak veľmi malých, nepozorovateľná plocha nanovlákieň
8	Tecoflex 93A	8	0	0	Tvorí málo kónusov, pozorovateľná biela plocha. mokrá
1	Tecoflex 60D	10	2	0	Netvorí kónusy
12	Desmopan	8	3	0,7	Tvorí ochotne kónusy, indikované nanovláka, biela plocha
2	Chronoflex	10	3	0,1	Tvorí veľa kónusov, pozorovateľná biela plocha, veľmi mokrú
8	Tecoflex 93A	8	0	0,1	Tvorí viacejkónusov, pozorovateľná biela plocha, pravd. mokrá
1	Tecoflex 60D	10	2	0,1	Tvorí kónusy, rýchlo sa spotrebováva kvpaka

Tab.16: Priemery vlákien Desmopan 786S

	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D8,5	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16	D19	D17
1.	0,27	0,26	0,41	0,3	0,29	0,34	0,09	0,34	0,22	0,15	0,15	0,3	0,17	0,21	0,413	0,35	0,28
2.	0,07	0,17	0,09	0,04	0,17	0,38	0,17	0,19	0,17	0,18	0,15	0,07	0,19	0,26	0,14	0,72	0,36
3.	0,14	0,4	0,17	0,16	0,09	0,14	0,11	0,11	0,2	0,15	0,53	0,25	0,18	0,28	0,14	0,42	0,27
4.	0,15	0,28	0,2	0,21	0,14	0,3	0,18	0,2	0,19	0,3	0,34	0,91	0,15	0,13	0,41	0,14	0,16
5.	0,15	0,14	0,3	0,22	0,1	0,32	0,18	0,11	0,11	0,19	0,18	0,16	0,13	0,26	0,64	0,17	0,18
6.	0,12	0,09	0,19	0,32	0,19	0,24	0,19	0,13	0,19	0,15	0,11	0,12	0,23	0,11	0,37	0,29	0,7
7.	0,11	0,18	0,12	0,21	0,09	0,14	0,1	0,26	0,11	0,19	0,5	0,12	0,12	0,2	0,31	0,29	0,33
8.	0,15	0,47	0,26	0,15	0,13	0,26	0,13	0,11	0,2	0,48	0,26	0,22	0,17	0,13	0,23	0,35	0,12
9.	0,11	0,11	0,11	0,26	0,22	0,34	0,18	0,22	0,23	0,24	0,07	0,16	0,23	0,11	0,21	0,33	0,16
10.	0,17	0,17	0,09	0,25	0,09	0,33	0,07	0,16	0,18	0,16	0,17	0,09	0,46	0,19	0,13	0,25	0,11
11.	0,16	0,18	0,28	0,26	0,31	0,22	0,13	0,21	0,09	0,24	0,38	0,05	0,17	0,33	0,32	0,17	0,39
12.	0,24	0,14	0,22	0,13	0,09	0,13	0,09	0,28	0,12	0,15	0,23	0,07	0,36	0,17	0,27	0,19	0,32
13.	0,14	0,17	0,13	0,24	0,16	0,16	0,15	0,13	0,09	0,22	0,17	0,16	0,16	0,24	0,29	0,16	0,26
14.	0,23	0,14	0,12	0,14	0,15	0,13	0,16	0,14	0,14	0,34	0,22	0,11	0,12	0,13	0,3	0,47	0,18
15.	0,13	0,06	0,17	0,17	0,1	0,2	0,12	0,19	0,18	0,09	0,11	0,12	0,11	0,26	0,26	0,26	0,19
16.	0,18	0,11	0,25	0,09	0,27	0,13	0,17	0,18	0,12	0,26	0,11	0,24	0,13	0,18	0,20	0,16	0,16
17.	0,14	0,22	0,28	0,14	0,13	0,24	0,12	0,13	0,11	0,09	0,24	0,25	0,32	0,31	0,29	0,26	0,12
18.	0,26	0,19	0,26	0,08	0,22	0,22	0,1	0,12	0,17	0,19	0,09	0,17	0,2	0,24	0,46	0,3	0,16
19.	0,34	0,25	0,24	0,2	0,12	0,2	0,11	0,11	0,3	0,06	0,16	0,14	0,16	0,05	0,163	0,2	0,18
20.	0,32	0,19	0,2	0,15	0,12	0,11	0,13	0,05	0,04	0,09	0,14	0,15	0,25	0,14	0,16	0,28	0,12
21.	0,15	0,23	0,24	0,16	0,2	0,06	0,1	0,21	0,13	0,14	0,26	0,26	0,2	0,15	0,32	0,07	0,22
22.	0,22	0,17	0,14	0,14	0,2	0,12	0,11	0,22	0,14	0,23	0,13	0,22	0,12	0,25	0,30	0,12	0,26
23.	0,26	0,1	0,16	0,22	0,09	0,2	0,09	0,08	0,11	0,17	0,22	0,17	0,13	0,2	0,34	0,13	0,17
24.	0,23	0,12	0,08	0,09	0,12	0,16	0,13	0,14	0,08	0,15	0,09	0,26	0,14	0,43	0,38	0,19	0,25
25.	0,19	0,12	0,25	0,08	0,11	0,19	0,23	0,06	0,13	0,4	0,19	0,14	0,24	0,23	0,33	0,29	0,26
26.	0,09	0,09	0,17	0,16	0,14	0,18	0,18	0,14	0,13	0,14	0,09	0,12	0,15	0,25	0,15	0,15	0,14
27.	0,13	0,11	0,69	0,18	0,08	0,12	0,16	0,13	0,24	0,18	0,22	0,17	0,29	0,37	0,32	0,53	0,13
28.	0,19	0,14	0,16	0,08	0,1	0,12	0,17	0,17	0,06	0,18	0,4	0,11	0,2	0,12	0,18	0,71	0,12
29.	0,44	0,24	0,2	0,12	0,11	0,27	0,31	0,09	0,27	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,35	0,38	0,12

30.	0,13	0,14	0,14	0,11	0,14	0,09	0,2	0,11	0,12	0,25	0,1	0,06	0,22	0,11	0,27	0,14	0,12
31.	0,25	0,16	0,06	0,21	0,31	0,19	0,11	0,11	0,16	0,13	0,24	0,12	0,14	0,26	0,27	0,09	0,13
32.	0,11	0,16	0,07	0,15	0,25	0,1	0,29	0,09	0,14	0,17	0,3	0,14	0,23	0,12	0,16	0,13	0,18
33.	0,17	0,09	0,24	0,15	0,12	0,14	0,13	0,2	0,14	0,24	0,09	0,15	0,37	0,2	0,15	0,16	0,13
34.	0,30	0,12	0,18	0,14	0,07	0,11	0,23	0,16	0,13	0,21	0,3	0,07	0,13	0,2	0,33	0,14	0,15
35.	0,44	0,3	0,1	0,11	0,07	0,13	0,16	0,14	0,1	0,13	0,15	0,22	0,22	0,11	0,27	0,15	0,13
36.	0,28	0,2	0,14	0,15	0,11	0,26	0,14	0,05	0,11	0,09	0,2	0,2	0,28	0,09	0,20	0,28	0,14
37.	0,18	0,26	0,13	0,08	0,16	0,22	0,14	0,16	0,13	0,09	0,15	0,2	0,14	0,09	0,44	0,15	0,15
38.	0,20	0,09	0,1	0,11	0,09	0,27	0,26	0,37	0,16	0,28	0,08	0,13	0,2	0,19	0,25	0,11	0,13
39.	0,23	0,16	0,13	0,09	0,1	0,16	0,19	0,09	0,09	0,12	0,15	0,15	0,1	0,22	0,24	0,15	0,13
40.	0,23	0,16	0,11	0,22	0,1	0,12	0,17	0,1	0,13	0,22	0,1	0,14	0,14	0,09	0,369	0,09	0,15
41.	0,22	0,09	0,06	0,06	0,14	0,11	0,11	0,1	0,14	0,1	0,17	0,34	0,14	0,16	0,37	0,13	0,15
42.	0,17	0,17	0,11	0,13	0,16	0,06	0,11	0,14	0,14	0,19	0,11	0,18	0,11	0,16	0,26	0,13	0,09
43.	0,14	0,2	0,06	0,13	0,12	0,2	0,13	0,24	0,16	0,18	0,16	0,2	0,19	0,19	0,37	0,2	0,27
44.	0,12	0,29	0,17	0,18	0,09	0,11	0,25	0,12	0,14	0,11	0,24	0,16	0,08	0,11	0,29	0,15	0,19
45.	0,16	0,17	0,11	0,15	0,11	0,17	0,29	0,08	0,12	0,2	0,09	0,1	0,49	0,15	0,34	0,16	0,19
46.	0,17	0,36	0,13	0,08	0,07	0,13	0,29	0,12	0,12	0,09	0,15	0,04	0,26	0,18	0,33	0,23	0,11
47.	0,26	0,14	0,07	0,09	0,12	0,13	0,14	0,17	0,08	0,05	0,12	0,07	0,19	0,17	0,38	0,41	0,14
48.	0,13	0,07	0,09	0,14	0,09	0,16	0,13	0,13	0,19	0,13	0,2	0,12	0,23	0,11	0,244	0,21	0,13
49.	0,17	0,08	0,09	0,09	0,05	0,24	0,16	0,23	0,32	0,13	0,07	0,11	0,11	0,09	0,67	0,09	0,15
50.	0,12	0,13	0,09	0,17	0,1	0,16	0,09	0,13	0,23	0,04	0,12	0,15	0,09	0,14	0,18	0,14	0,14
51.	0,18	0,24	0,19	0,12	0,11	0,2	0,11	0,12	0,09					0,09	0,51	0,14	0,12
52.	0,14	0,2	0,12	0,16	0,11	0,18	0,09	0,14	0,24					0,15	0,25	0,14	0,09
53.	0,23	0,08	0,11	0,06	0,13	0,16		0,12	0,09					0,14	0,29	0,2	0,1
54.	0,12	0,15	0,06	0,16	0,08	0,13		0,18						0,13	0,40		0,1
55.	0,13	0,24	0,16	0,14	0,09	0,13		0,11						0,22	0,23		0,14
56.	0,16	0,18						0,2							0,20		0,14
57.	0,20	0,17													0,30		0,14
58.	0,10	0,18													0,38		
59.	0,08	0,12													0,22		
60.	0,09	0,06													0,27		

61.	0,07	0,22													0,20		
															0,18		
															0,31		
															0,09		
															0,27		
\bar{x} [μm]	0,183	0,174	0,167	0,151	0,135	0,182	0,155	0,152	0,149	0,176	0,187	0,170	0,194	0,181	0,296	0,231	0,182
s [μm]	0,078	0,080	0,102	0,061	0,061	0,074	0,058	0,064	0,058	0,084	0,102	0,124	0,087	0,075	0,109	0,140	0,097
Min [μm]	0,070	0,060	0,060	0,040	0,050	0,060	0,070	0,050	0,040	0,040	0,070	0,040	0,080	0,050	0,093	0,070	0,090
Max [μm]	0,440	0,470	0,690	0,320	0,310	0,380	0,310	0,370	0,320	0,480	0,530	0,910	0,490	0,430	0,670	0,720	0,700
v [%]	42,482	45,755	60,950	40,200	45,007	40,504	37,557	42,191	38,834	47,454	54,592	72,608	44,712	41,587	36,943	60,470	53,602
n [l]	61	61	55	55	55	55	52	56	53	50	50,000	50,000	50,000	55,000	61,000	53,000	57,000
IS	0,020	0,020	0,027	0,016	0,016	0,019	0,016	0,017	0,016	0,023	0,028	0,034	0,024	0,020	0,027	0,038	0,025

Tab.17: Priemery vlákien Desmopan 786S kontinuálne zvlákňovanie

Priemery vlákien DESMOPAN 786S – kontinuálne zvlákňovanie						
Poradie	Z	FS	FK	FDM	HD	K
1.	0,17	0,26	0,2	0,53	0,61	0,35
2.	0,09	0,09	0,27	0,17	0,95	0,31
3.	0,32	0,19	0,07	0,37	0,42	0,3
4.	0,22	0,2	0,17	0,19	0,49	0,34
5.	0,16	0,15	0,19	0,12	0,3	0,62
6.	0,18	0,08	0,45	0,26	0,25	0,13
7.	0,32	0,15	0,21	0,23	0,18	0,4
8.	0,24	0,2	0,37	0,18	0,26	0,34
9.	0,4	0,16	0,46	0,19	0,38	0,34
10.	0,17	0,11	0,29	0,22	0,35	1,26
11.	0,17	0,1	0,35	0,27	0,15	0,55
12.	0,19	0,2	0,25	0,26	0,22	0,45
13.	0,08	0,13	0,22	0,18	0,15	0,35
14.	0,07	0,09	0,2	0,26	0,22	0,54
15.	0,15	0,14	0,2	0,22	0,66	0,3
16.	0,11	0,2	0,34	0,23	0,18	0,27
17.	0,11	0,08	0,29	0,32	0,43	0,25
18.	0,09	0,12	0,28	0,31	0,14	0,17
19.	0,16	0,19	0,24	0,14	0,35	0,35
20.	0,24	0,13	0,16	0,39	0,25	0,3
21.	0,31	0,25	0,16	0,28	0,24	0,26
22.	0,22	0,11	0,15	0,25	0,24	0,26
23.	0,15	0,44	0,06	0,23	0,15	0,3
24.	0,15	0,09	0,1	0,26	0,3	0,99
25.	0,12	0,11	0,18	0,16	0,49	0,43
26.	0,11	0,21	0,11	0,43	0,25	0,31
27.	0,37	0,19	0,23	0,19	0,38	0,44
28.	0,13	0,06	0,29	0,16	0,5	0,18
29.	0,13	0,13	0,11	0,22	0,38	0,18
30.	0,17	0,13	0,1	0,16	0,13	0,22
31.	0,1	0,11	0,09	0,12	0,32	0,13
32.	0,28	0,13	0,22	0,13	0,18	0,18
33.	0,24	0,12	0,13	0,19	0,25	0,25
34.	0,13	0,1	0,18	0,26	0,11	0,43
35.	0,18	0,12	0,06	0,1	0,23	0,26
36.	0,22	0,16	0,16	0,1	0,13	0,61
37.	0,28	0,08	0,4	0,17	0,11	0,25
38.	0,2	0,06	0,19	0,12	0,18	0,09
39.	0,23	0,16	0,09	0,17	0,11	0,1
40.	0,32	0,17	0,14	0,31	0,18	0,04
41.	0,11	0,31	0,23	0,22	0,18	0,23
42.	0,09	0,17	0,1	0,09	0,25	0,21
43.	0,04	0,26	0,12	0,22	0,13	0,17
44.	0,15	0,24	0,13	0,22	0,21	0,37
45.	0,09	0,34	0,12	0,16	0,16	0,23
46.	0,07	0,15	0,07	0,16	0,11	0,14

47.	0,1	0,17	0,12	0,14	0,14	0,21
48.	0,08	0,13	0,13	0,16	0,13	0,5
49.	0,05	0,09	0,09	0,23	0,11	0,34
50.	0,11	0,15	0,1	0,14	0,15	0,26
51.	0,06	0,15	0,09	0,1	0,14	0,26
52.	0,09	0,22	0,13	0,16	0,2	0,14
53.	0,14	0,12	0,07	0,36	0,2	0,12
54.	0,09	0,24	0,11	0,22	0,35	0,27
55.	0,14	0,12		0,25	0,28	0,37
56.				0,22	0,23	0,34
57.				0,13	0,11	0,22
58.					0,11	0,18
59.					0,11	0,25
60.						0,18
61.						0,26
\bar{x} [μm]	0,162	0,159	0,185	0,216	0,264	0,321
s [μm]	0,084	0,071	0,099	0,086	0,157	0,195
Min [μm]	0,040	0,060	0,060	0,090	0,110	0,040
Max [μm]	0,400	0,440	0,460	0,530	0,950	1,260
v [%]	51,700	44,795	53,402	39,599	59,378	60,730
n [1]	55,000	55,000	54,000	57,000	59,000	61,000
IS	0,022	0,019	0,026	0,022	0,040	0,049

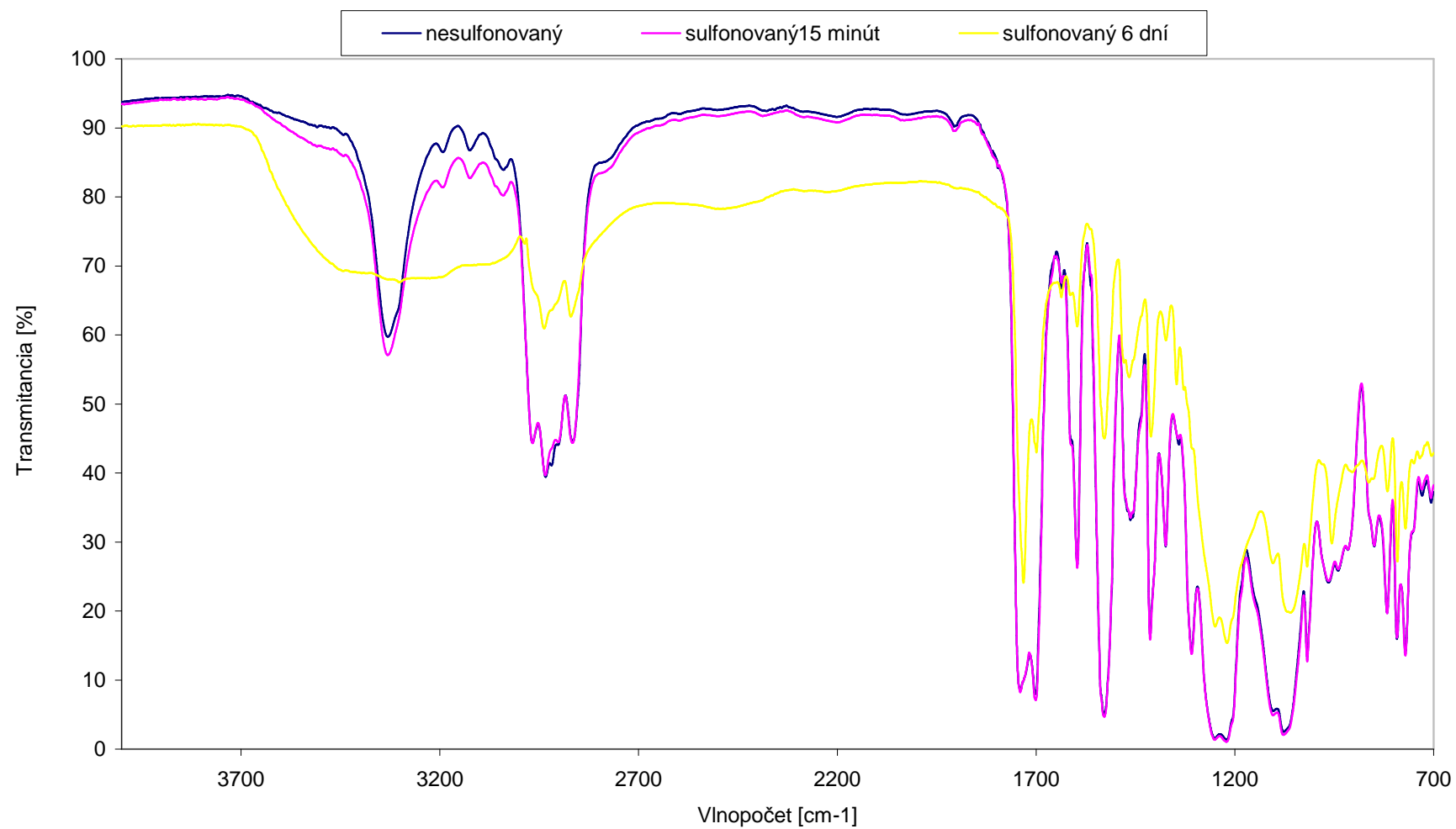
Tab.18: Priemery vláken Tecoflexu 93A SG

Priemery vláken TECOFLEX 93A SG															
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T8_5	T9	T10	T14	T15	T16	T5HS
1.	0,08	0,2	0,08	0,19	0,33	0,11	0,16	0,2	0,09	0,09	0,09	0,18	0,15	0,17	0,14
2.	0,53	0,13	0,28	0,09	0,11	0,16	0,13	0,15	0,17	0,09	0,09	0,12	0,09	0,19	0,14
3.	0,13	0,09	0,25	0,16	0,23	0,31	0,14	0,13	0,11	0,3	0,08	0,09	0,22	0,35	0,22
4.	0,08	0,13	0,13	0,18	0,17	0,09	0,14	0,12	0,18	0,19	0,12	0,3	0,08	0,13	0,17
5.	0,11	0,15	0,25	0,1	0,14	0,18	0,12	0,1	0,18	0,05	0,23	0,32	0,07	0,43	0,24
6.	0,09	0,11	0,15	0,11	0,18	0,23	0,13	0,12	0,19	0,06	0,16	0,28	0,19	0,28	0,13
7.	0,13	0,2	0,09	0,18	0,14	0,11	0,17	0,15	0,1	0,11	0,2	0,1	0,2	0,2	0,04
8.	0,09	0,06	0,11	0,13	0,19	0,11	0,18	0,07	0,13	0,13	0,09	0,16	0,07	0,3	0,11
9.	0,17	0,06	0,2	0,15	0,2	0,2	0,16	0,11	0,18	0,26	0,16	0,11	0,17	0,33	0,12
10.	0,13	0,09	0,1	0,15	0,32	0,16	0,2	0,09	0,07	0,09	0,13	0,17	0,18	0,17	0,16
11.	0,23	0,12	0,06	0,22	0,14	0,34	0,11	0,16	0,13	0,07	0,11	0,19	0,12	0,1	0,1
12..	0,12	0,14	0,22	0,17	0,2	0,13	0,17	0,14	0,09	0,12	0,19	0,29	0,09	0,26	0,2
13.	0,11	0,13	0,15	0,18	0,13	0,24	0,13	0,22	0,15	0,07	0,12	0,07	0,09	0,13	0,12
14.	0,09	0,13	0,17	0,09	0,15	0,18	0,14	0,17	0,16	0,16	0,19	0,09	0,11	0,15	0,22
15.	0,19	0,26	0,14	0,07	0,25	0,1	0,13	0,19	0,12	0,17	0,13	0,17	0,11	0,2	0,18
16.	0,15	0,15	0,16	0,25	0,21	0,17	0,18	0,06	0,17	0,16	0,11	0,06	0,18	0,22	0,17
17.	0,11	0,15	0,13	0,14	0,13	0,2	0,12	0,22	0,12	0,13	0,11	0,13	0,2	0,15	0,1
18.	0,14	0,18	0,13	0,15	0,17	0,18	0,18	0,12	0,1	0,17	0,14	0,09	0,06	0,07	0,09
19.	0,13	0,16	0,07	0,11	0,16	0,28	0,13	0,14	0,11	0,44	0,17	0,14	0,25	0,25	0,07
20.	0,11	0,15	0,22	0,14	0,17	0,18	0,37	0,09	0,13	0,22	0,11	0,14	0,15	0,15	0,17
21.	0,13	0,26	0,26	0,13	0,17	0,13	0,26	0,12	0,1	0,15	0,12	0,14	0,17	0,18	0,07
22.	0,08	0,2	0,19	0,23	0,13	0,15	0,32	0,09	0,11	0,13	0,08	0,18	0,32	0,13	0,1
23.	0,09	0,12	0,15	0,11	0,13	0,12	0,14	0,13	0,09	0,2	0,12	0,11	0,17	0,09	0,19
24.	0,14	0,15	0,2	0,11	0,11	0,17	0,11	0,09	0,13	0,09	0,07	0,28	0,17	0,09	0,12
25.	0,09	0,19	0,17	0,22	0,16	0,17	0,15	0,17	0,23	0,06	0,13	0,1	0,16	0,12	0,13
26.	0,28	0,22	0,12	0,17	0,14	0,18	0,09	0,19	0,18	0,11	0,09	0,19	0,19	0,14	0,16
27.	0,09	0,14	0,22	0,11	0,17	0,24	0,12	0,32	0,16	0,15	0,07	0,11	0,11	0,26	0,03
28.	0,17	0,09	0,15	0,11	0,13	0,07	0,23	0,34	0,17	0,2	0,16	0,11	0,14	0,15	0,15

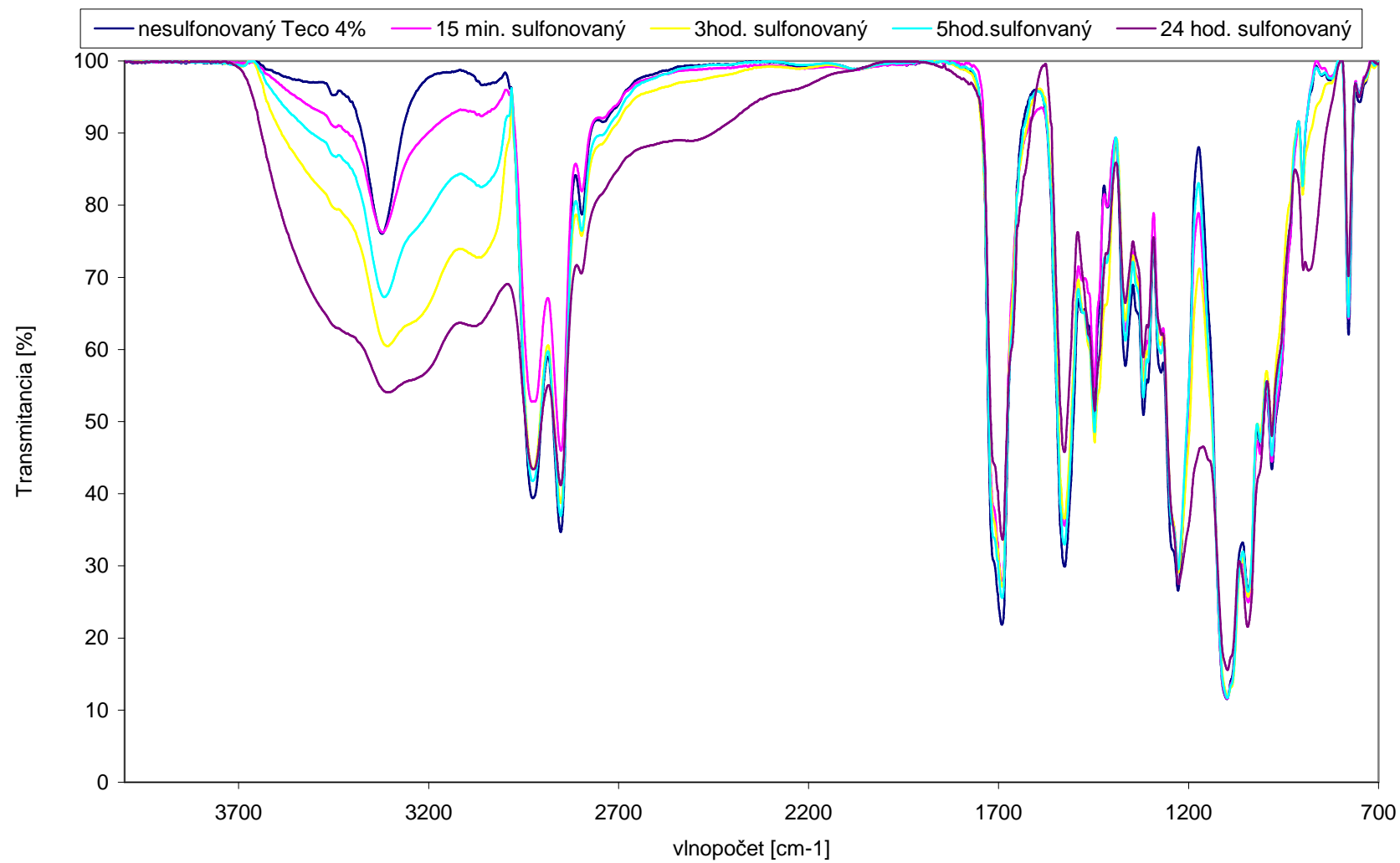
29.	0,11	0,2	0,2	0,32	0,11	0,11	0,13	0,15	0,31	0,18	0,18	0,13	0,09	0,12	0,19
30.	0,18	0,17	0,15	0,16	0,29	0,13	0,16	0,15	0,2	0,18	0,15	0,17	0,06	0,11	0,11
31.	0,05	0,11	0,15	0,12	0,12	0,17	0,14	0,17	0,11	0,09	0,07	0,22	0,1	0,09	0,2
32.	0,07	0,11	0,07	0,2	0,26	0,11	0,27	0,26	0,29	0,09	0,07	0,09	0,17	0,1	0,06
33.	0,09	0,21	0,09	0,11	0,22	0,11	0,2	0,32	0,13	0,06	0,21	0,09	0,23	0,09	0,09
34.	0,04	0,17	0,16	0,23	0,23	0,15	0,16	0,2	0,23	0,12	0,15	0,33	0,08	0,3	0,17
35.	0,17	0,2	0,16	0,2	0,1	0,24	0,2	0,22	0,16	0,27	0,29	0,15	0,22	0,19	0,07
36.	0,19	0,1	0,25	0,17	0,2	0,13	0,11	0,11	0,14	0,15	0,22	0,09	0,09	0,21	0,19
37.	0,32	0,17	0,25	0,09	0,15	0,11	0,09	0,1	0,14	0,09	0,22	0,09	0,15	0,12	0,13
38.	0,07	0,37	0,16	0,05	0,16	0,14	0,2	0,17	0,26	0,16	0,18	0,13	0,13	0,16	0,12
39.	0,13	0,17	0,16	0,27	0,15	0,12	0,16	0,23	0,19	0,26	0,14	0,14	0,09	0,06	0,12
40.	0,11	0,22	0,11	0,25	0,13	0,14	0,14	0,13	0,17	0,2	0,12	0,11	0,09	0,11	0,17
41.	0,13	0,09	0,2	0,16	0,1	0,14	0,05	0,14	0,11	0,11	0,23	0,28	0,11	0,15	0,09
42.	0,25	0,19	0,2	0,13	0,11	0,12	0,11	0,22	0,11	0,11	0,33	0,13	0,18	0,17	0,07
43.	0,16	0,24	0,11	0,22	0,11	0,2	0,11	0,13	0,13	0,13	0,11	0,11	0,23	0,09	0,15
44.	0,06	0,1	0,11	0,15	0,09	0,15	0,2	0,1	0,25	0,15	0,16	0,11	0,14	0,25	0,13
45.	0,04	0,13	0,13	0,11	0,17	0,14	0,29	0,21	0,29	0,12	0,07	0,09	0,09	0,1	0,19
46.	0,08	0,32	0,17	0,19	0,11	0,17	0,11	0,12	0,29	0,11	0,07	0,14	0,17	0,15	0,2
47.	0,13	0,12	0,17	0,2	0,11	0,14	0,14	0,08	0,14	0,13	0,06	0,13	0,13	0,14	0,21
48.	0,11	0,11	0,1	0,11	0,15	0,17	0,13	0,14	0,13	0,37	0,17	0,11	0,17	0,26	0,09
49.	0,13	0,15	0,15	0,13	0,25	0,11	0,13	0,23	0,16	0,14	0,13	0,07	0,15	0,12	0,26
50.	0,38	0,47	0,13	0,15	0,32	0,09	0,19	0,17	0,09	0,2	0,29	0,06	0,08	0,15	0,07
51.		0,14	0,16		0,14	0,23	0,14	0,13	0,11	0,15	0,14	0,08	0,11	0,08	0,15
52.		0,17			0,21	0,09	0,15	0,08	0,09	0,2	0,15	0,19	0,16	0,15	0,09
53.		0,13			0,2	0,2	0,15	0,16		0,09	0,28	0,08	0,25	0,15	0,11
54.		0,18			0,11	0,18	0,19	0,14			0,14	0,06	0,05	0,11	0,18
55.		0,11			0,2		0,17	0,14			0,07	0,09	0,1	0,14	0,04
56.					0,13		0,09					0,22			
57.					0,14		0,3								
58.					0,2		0,19								
59.					0,16		0,06								

60.					0,09		0,04								
61.							0,13								
62.							0,16								
63.							0,08								
64.							0,1								
\bar{x} [μm]	0,140	0,164	0,159	0,157	0,168	0,161	0,156	0,156	0,155	0,152	0,145	0,145	0,142	0,168	0,136
s [μm]	0,087	0,072	0,053	0,055	0,057	0,055	0,061	0,061	0,058	0,076	0,062	0,070	0,057	0,077	0,053
Min [μm]	0,040	0,060	0,060	0,050	0,090	0,070	0,040	0,060	0,070	0,050	0,060	0,060	0,050	0,060	0,030
Max [μm]	0,530	0,470	0,280	0,320	0,330	0,340	0,370	0,340	0,310	0,440	0,330	0,330	0,320		0,430
v [%]	61,989	43,826	33,452	34,771	34,104	34,365	39,020	39,203	37,557	49,994	43,003	48,017	40,139	45,598	39,145
n [1]	50,000	55,000	51,000	50,000	60,000	54,000	64,000	55,000	52,000	53,000	55,000	56,000	55,000	55,000	55,000
IS	0,024	0,019	0,015	0,015	0,014	0,015	0,015	0,016	0,016	0,020	0,016	0,018	0,015	0,020	0,014

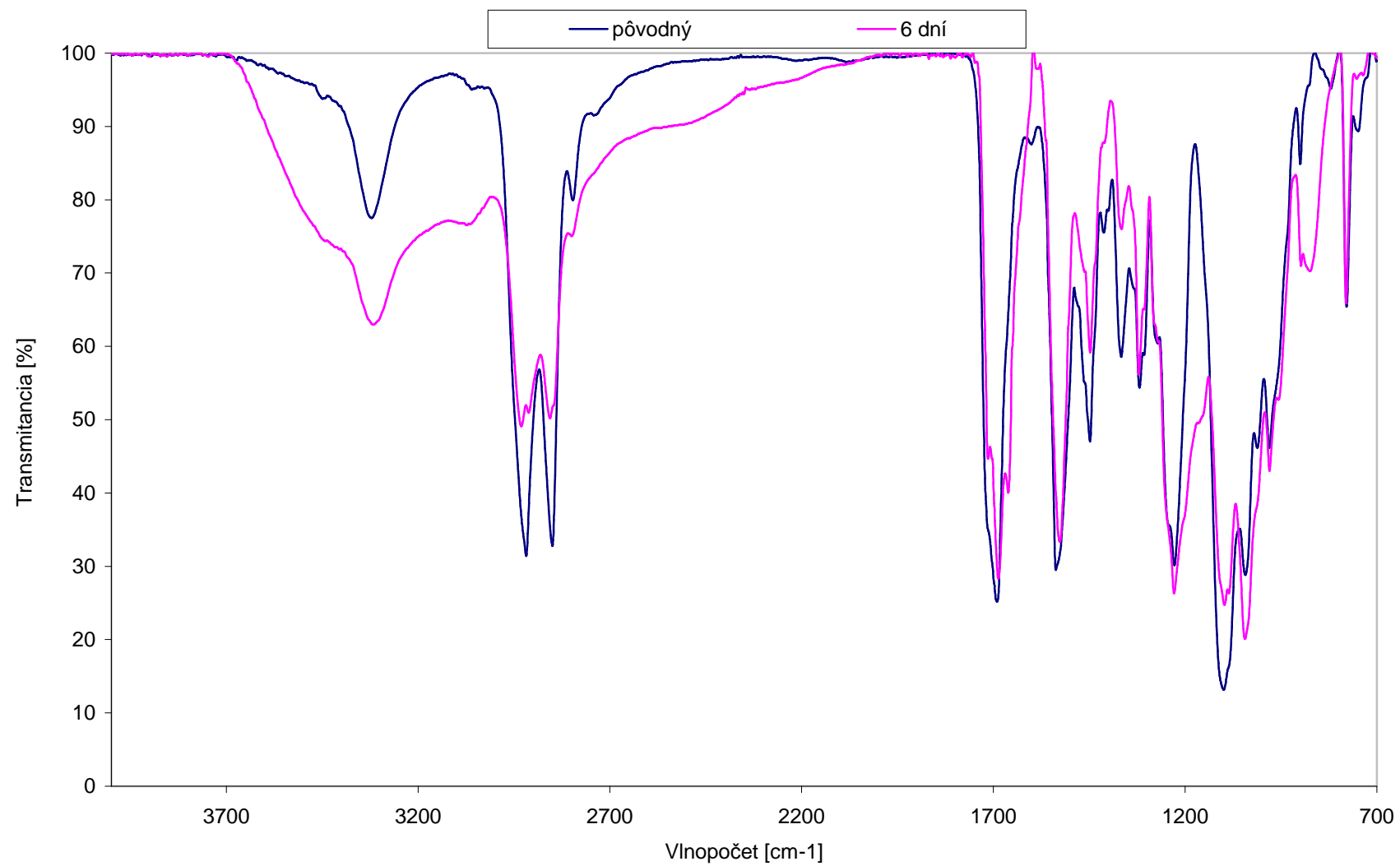
Obr. 16: Spektrofometrická analýza rady sulfonovaných materiálov polyméru 7% Desmopan 786S



Obr.17: Spektrofotometrická analýza sulfonovaných materiálov polyméru 4% Tecoflexu 93A SG

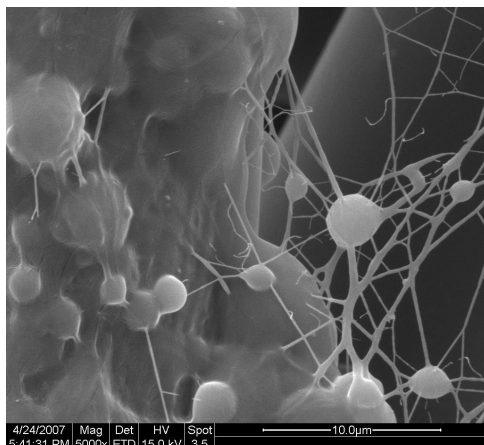


Obr.18: Spektrofotometrická analýza sulfonovaných materiálov polyméru 5% Tecoflexu 93A SG

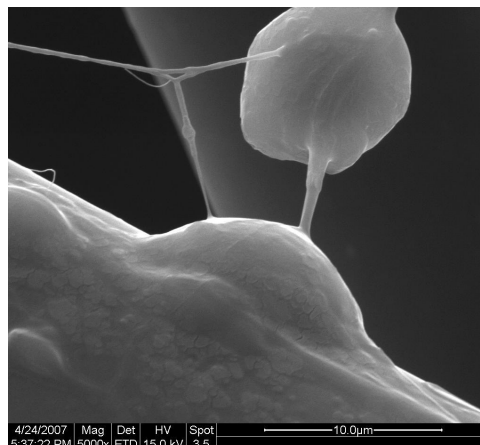


PRÍLOHA 3

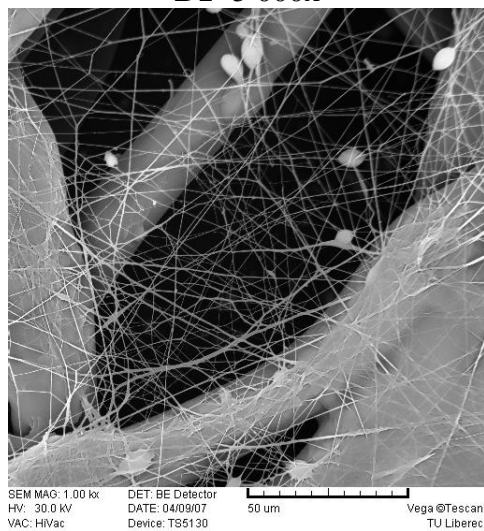
DESMOPAN® 786 S



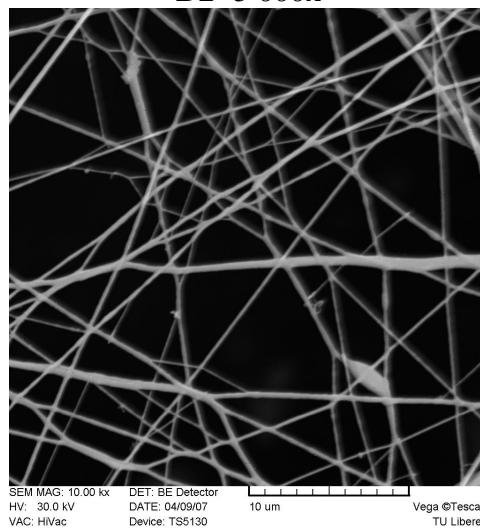
D1- 5 000x



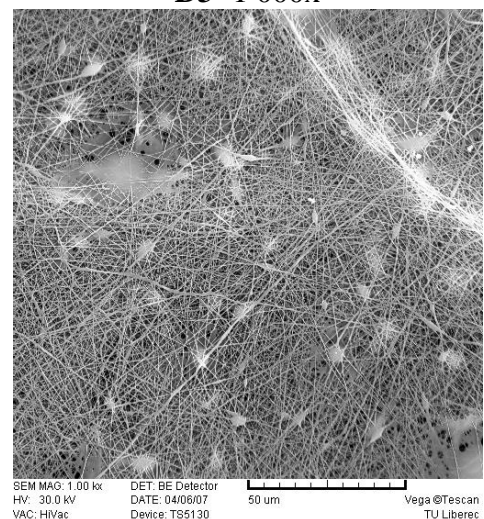
D2- 5 000x



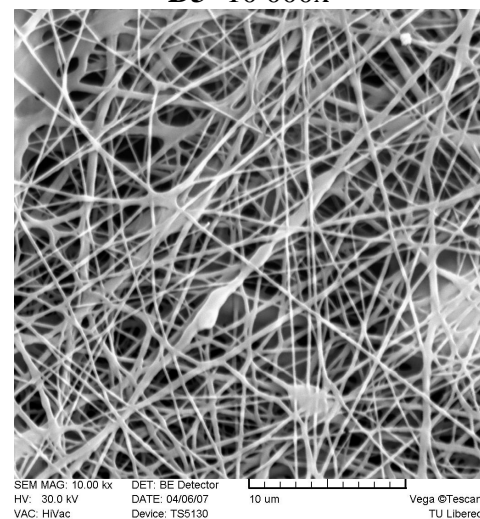
D3- 1 000x



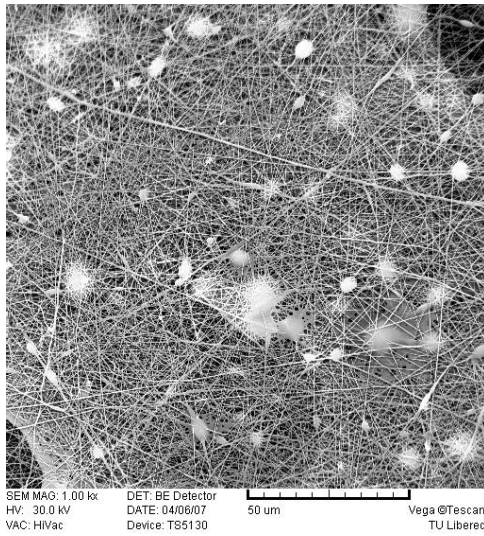
D3- 10 000x



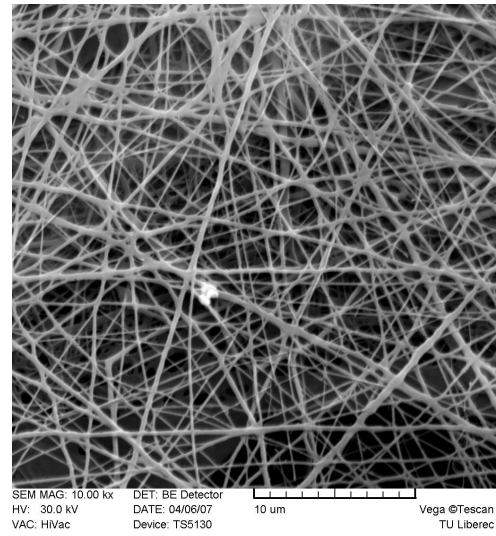
D4- 1 000x



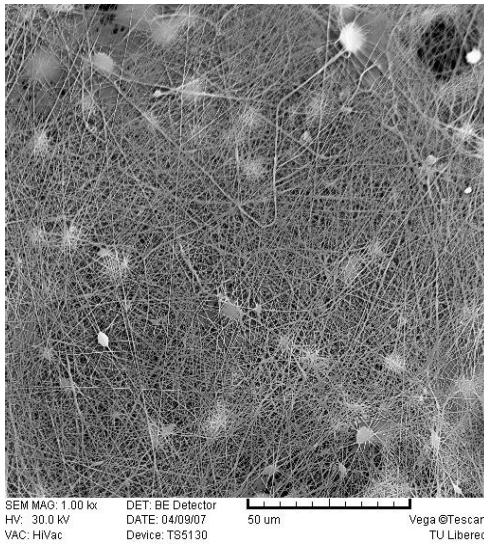
D4- 10 000x



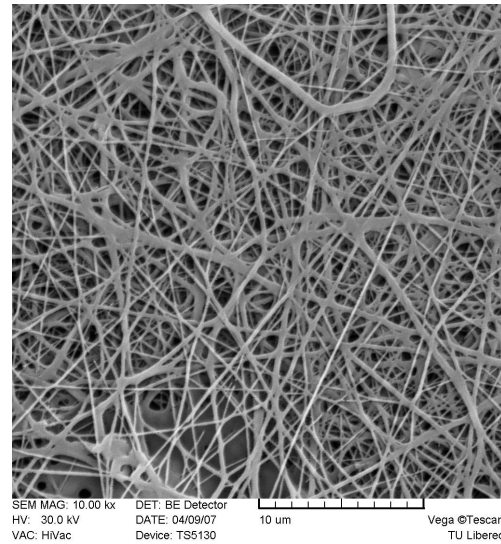
D5- 1 000x



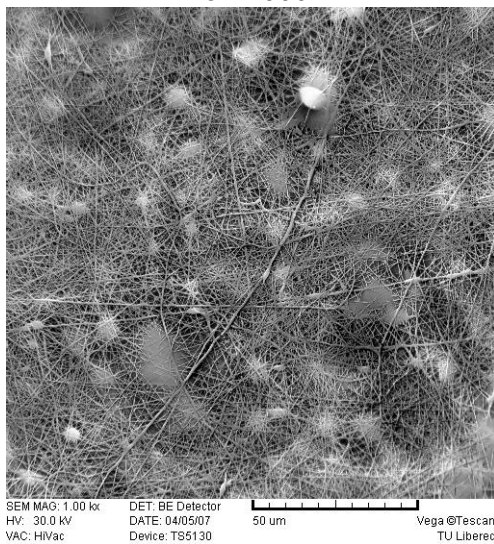
D5- 10 000x



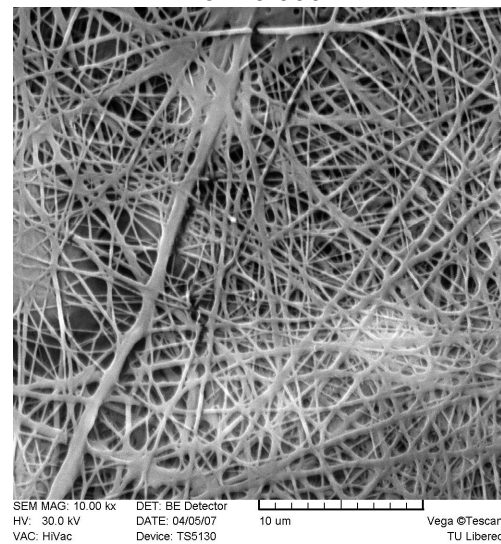
D6- 1 000x



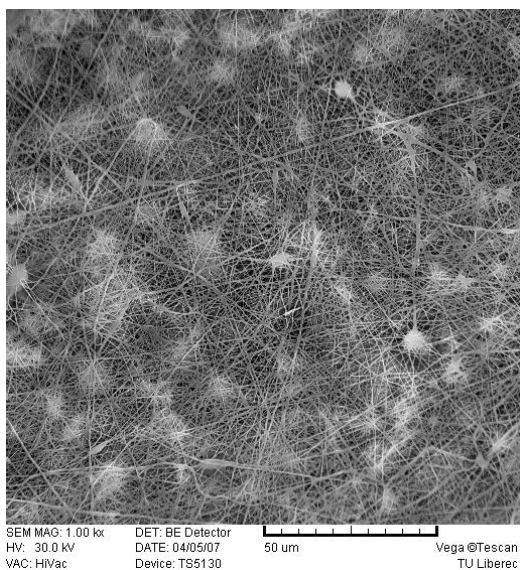
D6- 10 000x



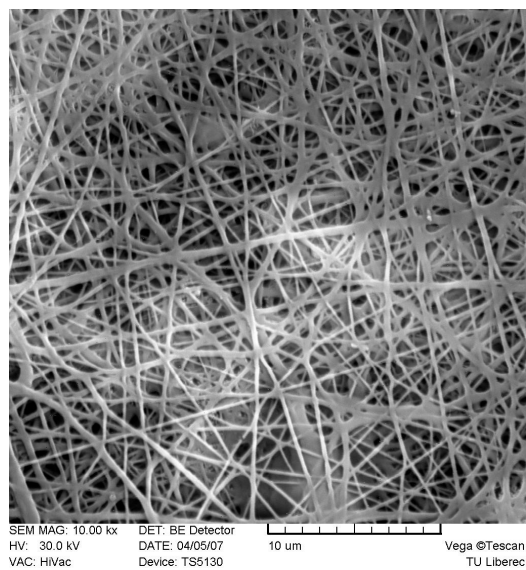
D7- 1 000x



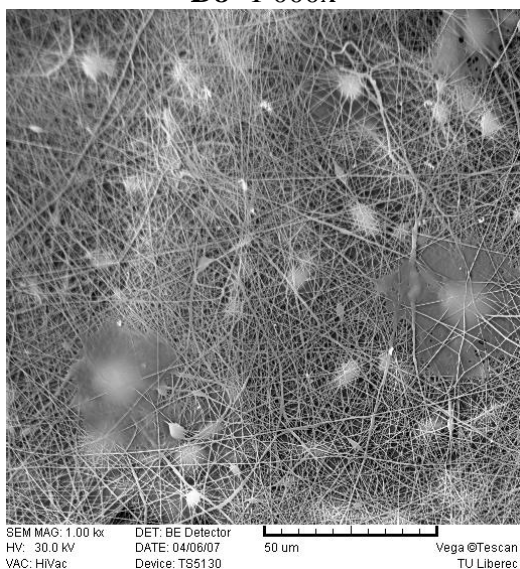
D7- 10 000x



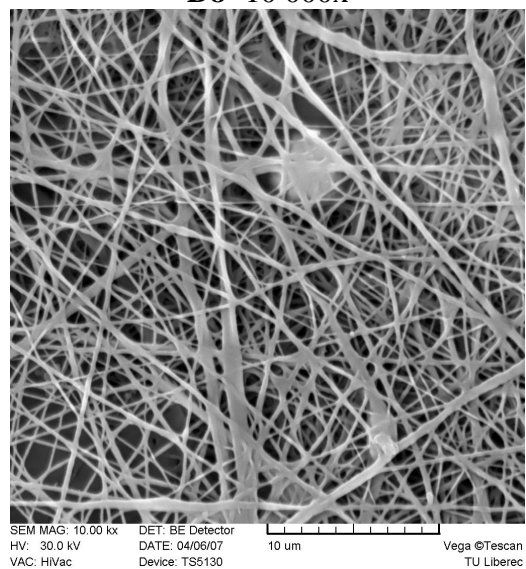
D8- 1 000x



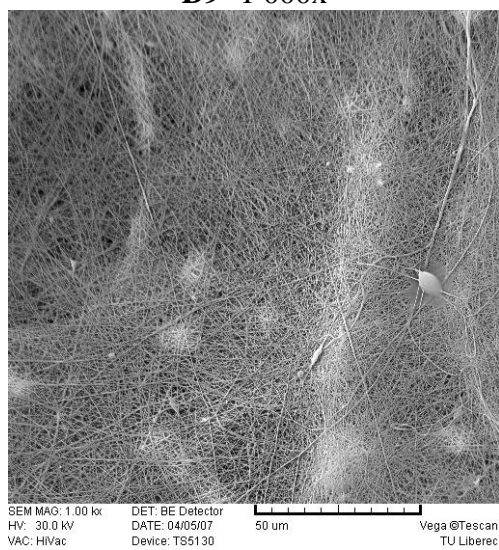
D8- 10 000x



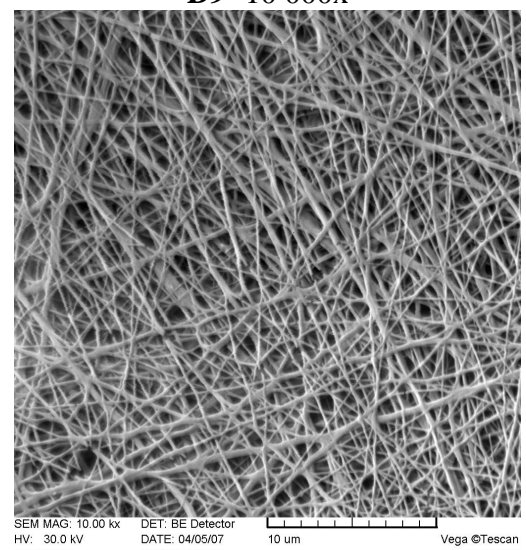
D9- 1 000x



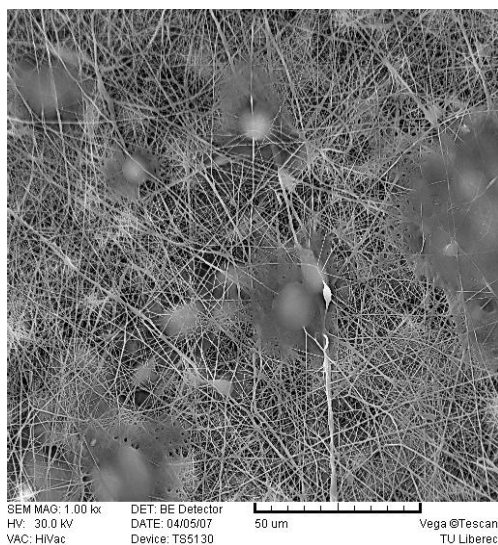
D9- 10 000x



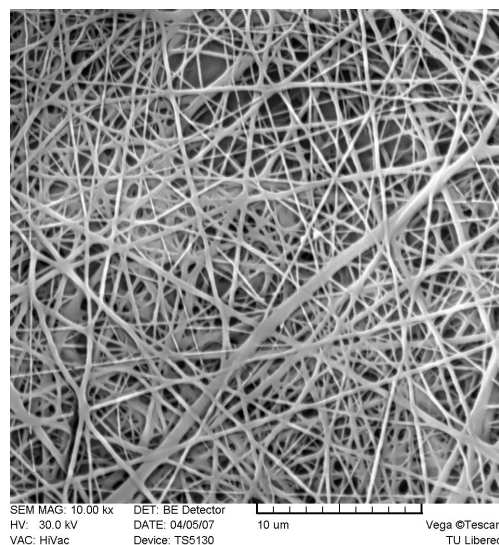
D10- 1 000x



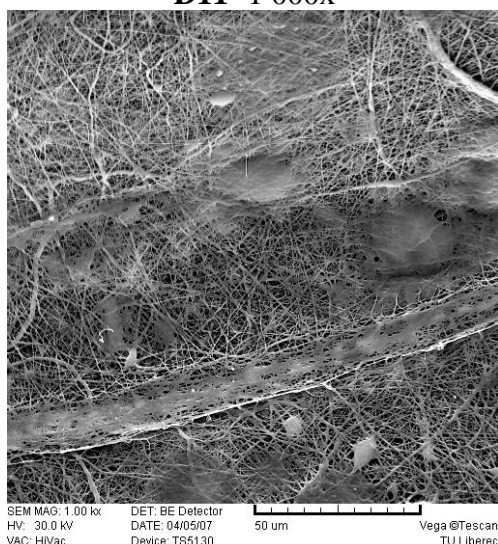
D10- 10 000x



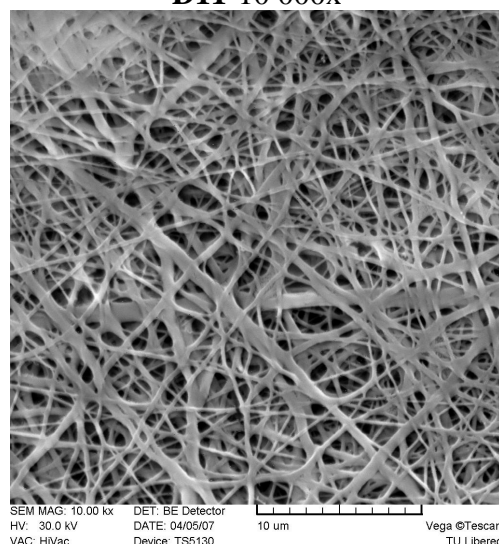
D11- 1 000x



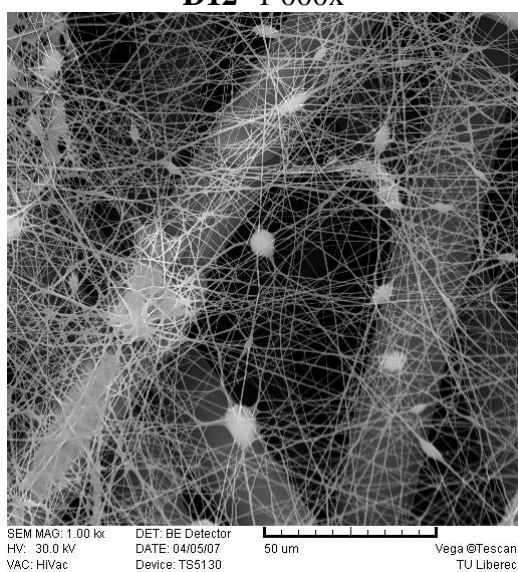
D11-10 000x



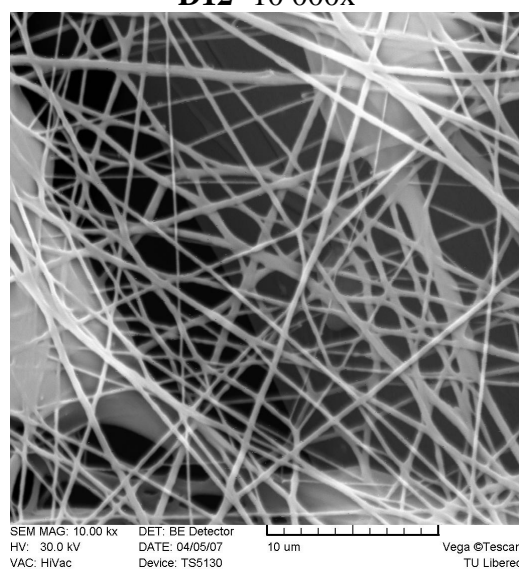
D12- 1 000x



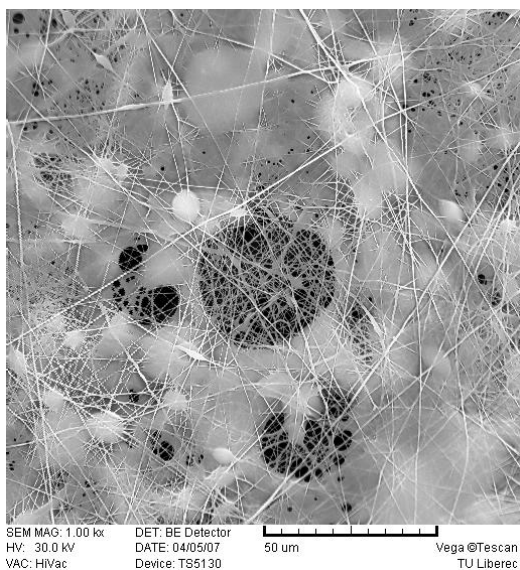
D12- 10 000x



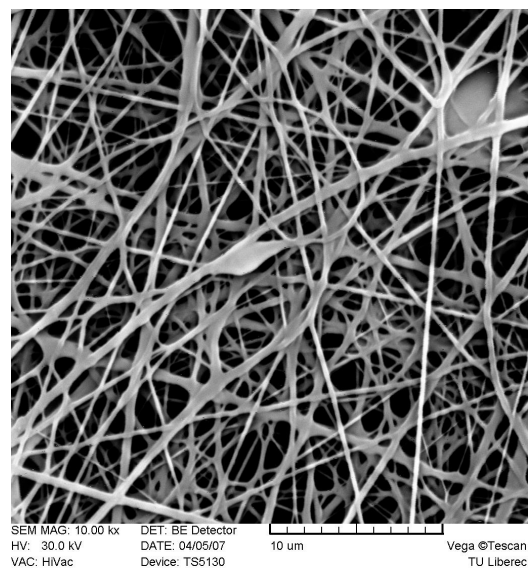
D13- 1 000x



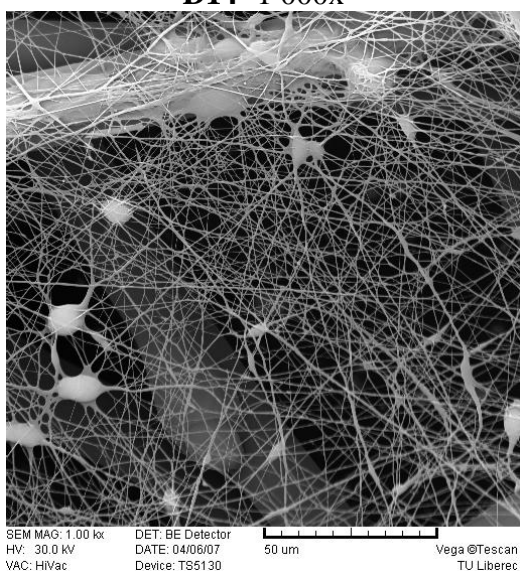
D13- 10 000x



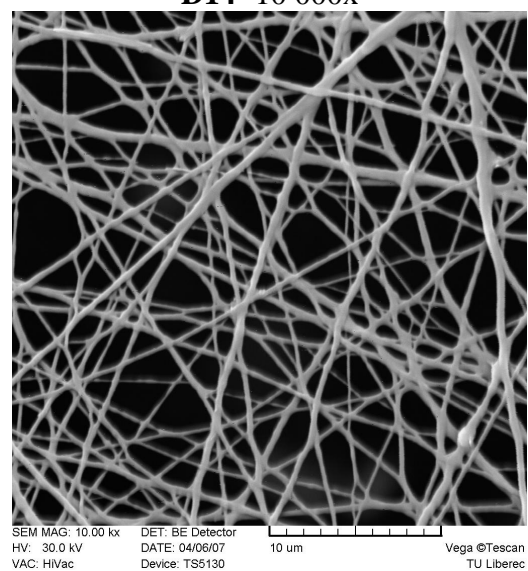
D14- 1 000x



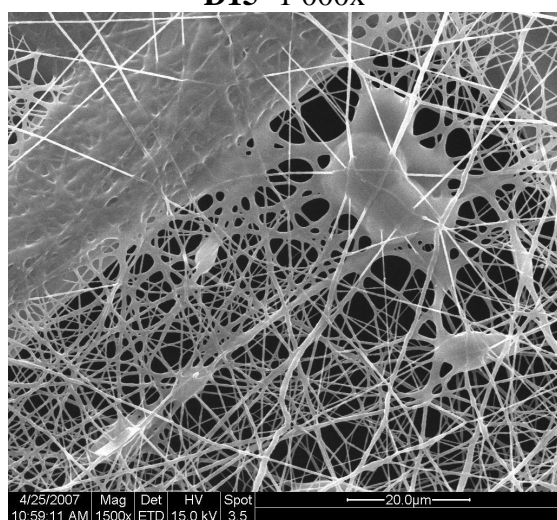
D14- 10 000x



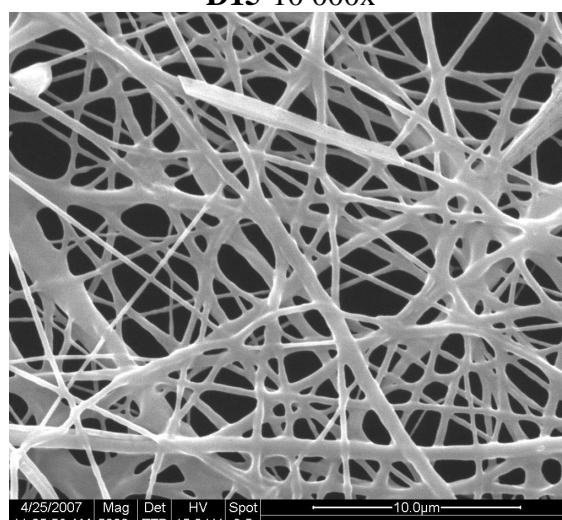
D15- 1 000x



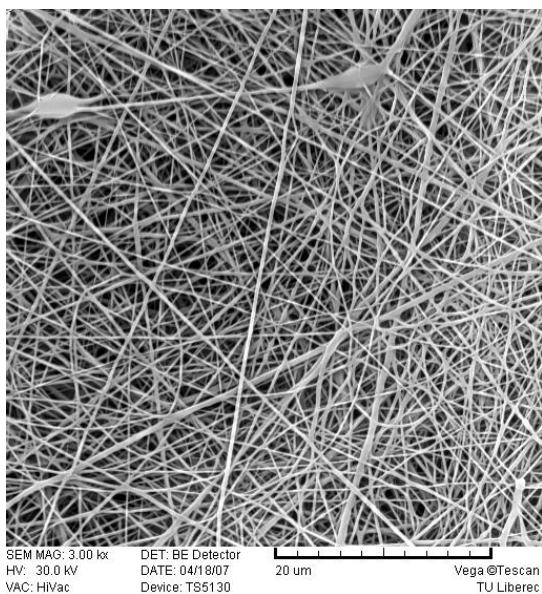
D15-10 000x



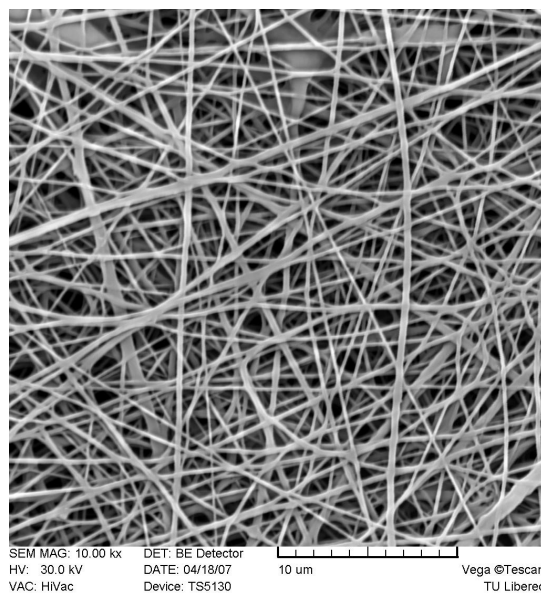
D16- 1 500x



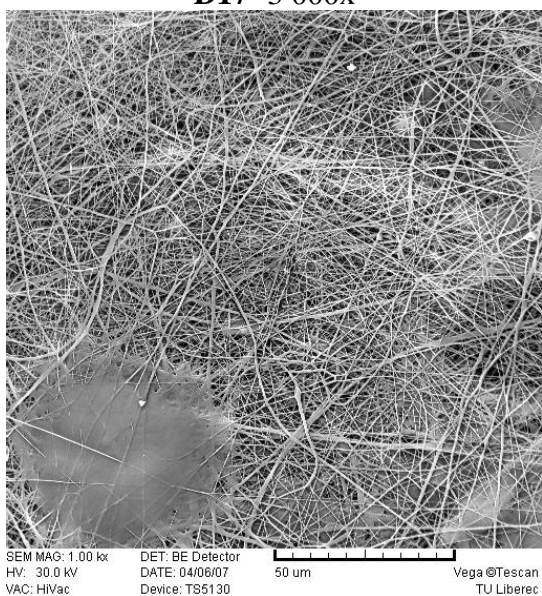
D16- 5 000x



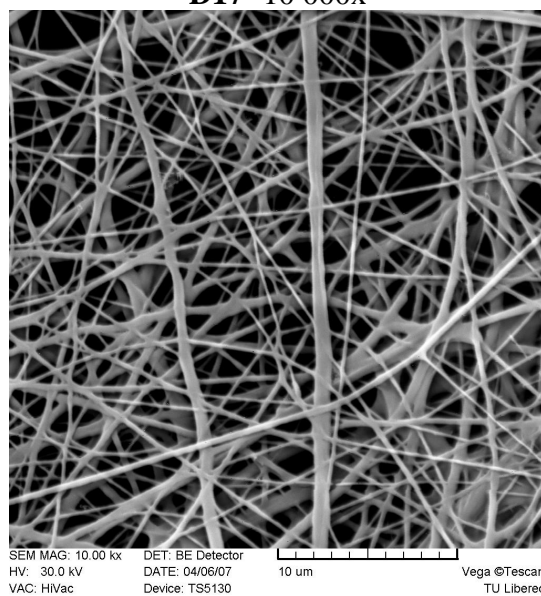
D17- 3 000x



D17- 10 000x

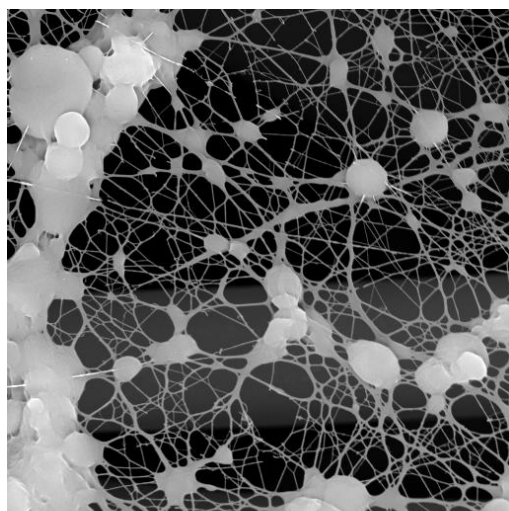


D19- 1 000x



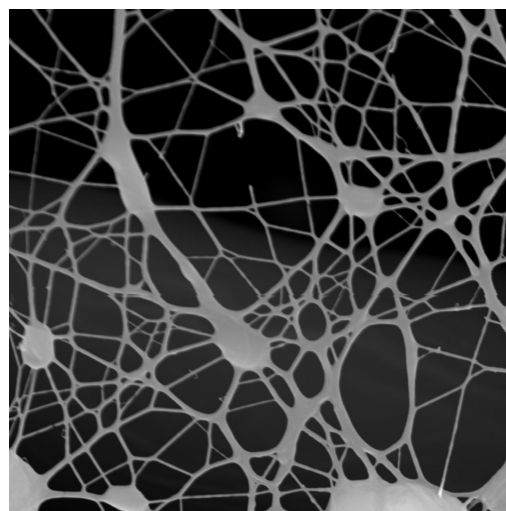
D19- 10 000x

TECOFLEX® 93A SG



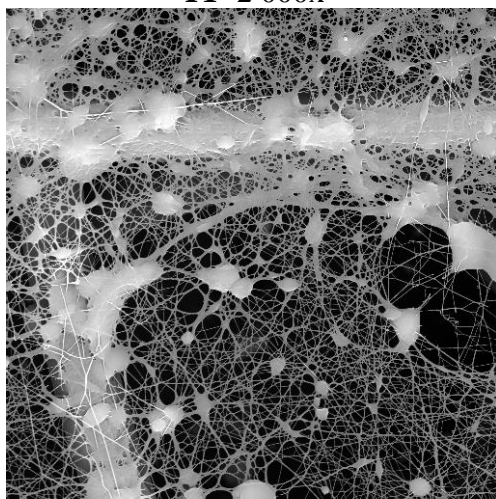
SEM MAG: 2.00 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 04/18/07
Device: TS5130
20 µm
Vega ©Tescan
TU Liberec

T1- 2 000x



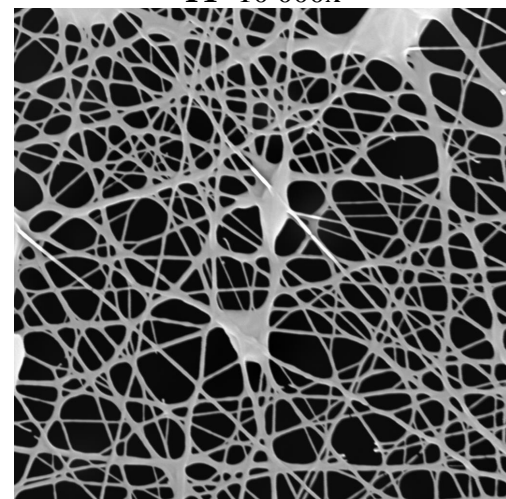
SEM MAG: 10.00 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 04/18/07
Device: TS5130
10 µm
Vega ©Tescan
TU Liberec

T1- 10 000x



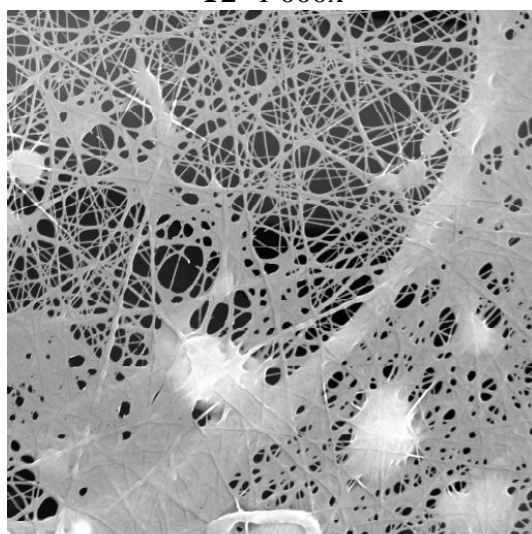
SEM MAG: 1.00 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 04/18/07
Device: TS5130
50 µm
Vega ©Tescan
TU Liberec

T2- 1 000x



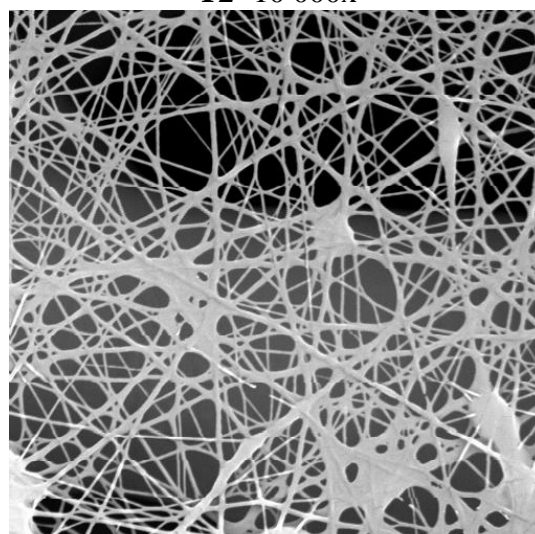
SEM MAG: 10.00 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 04/18/07
Device: TS5130
10 µm
Vega ©Tescan
TU Liberec

T2- 10 000x



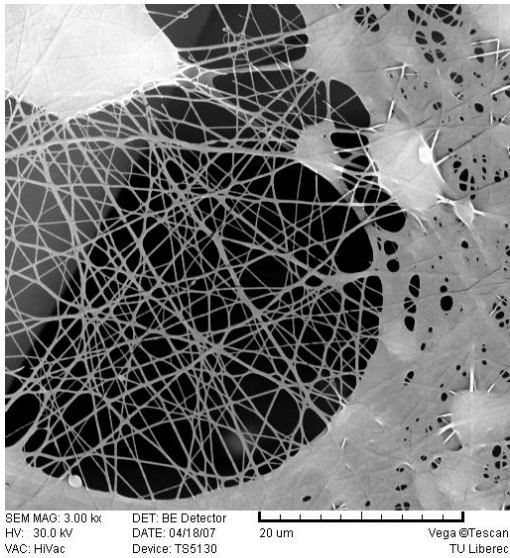
SEM MAG: 3.00 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 04/18/07
Device: TS5130
20 µm
Vega ©Tescan
TU Liberec

T3- 3 000x

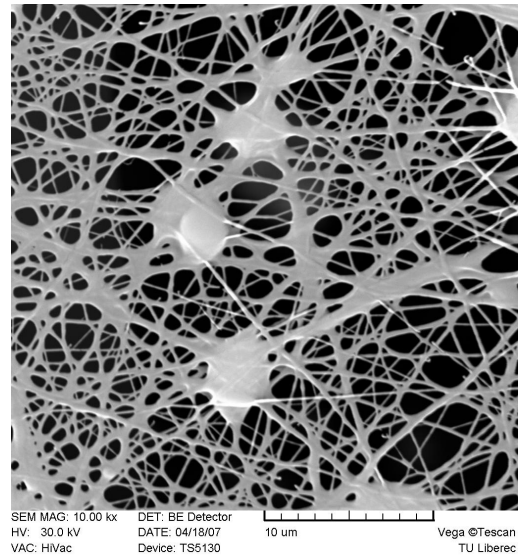


SEM MAG: 5.00 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 04/18/07
Device: TS5130
10 µm
Vega ©Tescan
TU Liberec

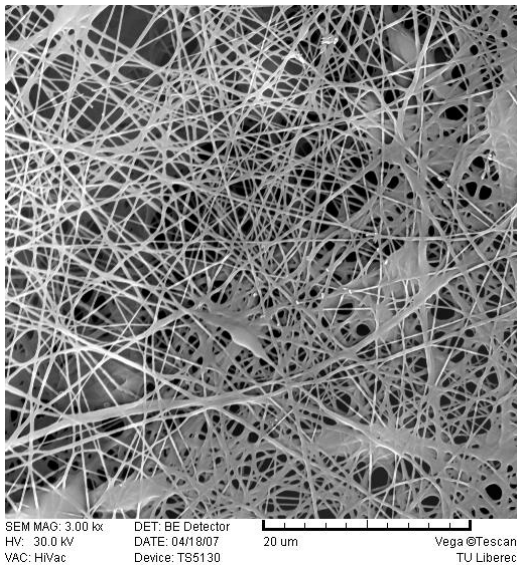
T3- 5 000x



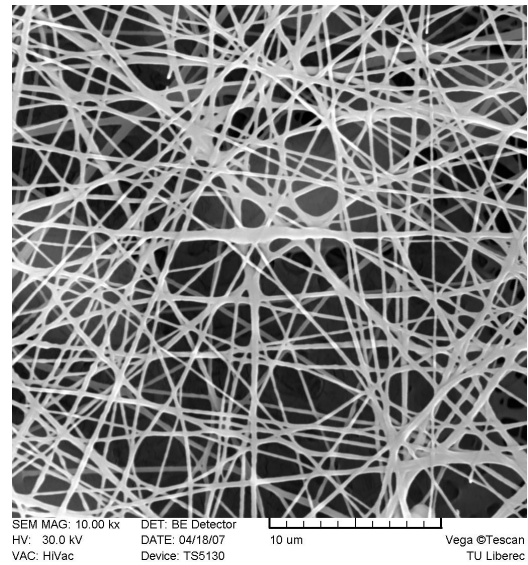
T4- 3 000x



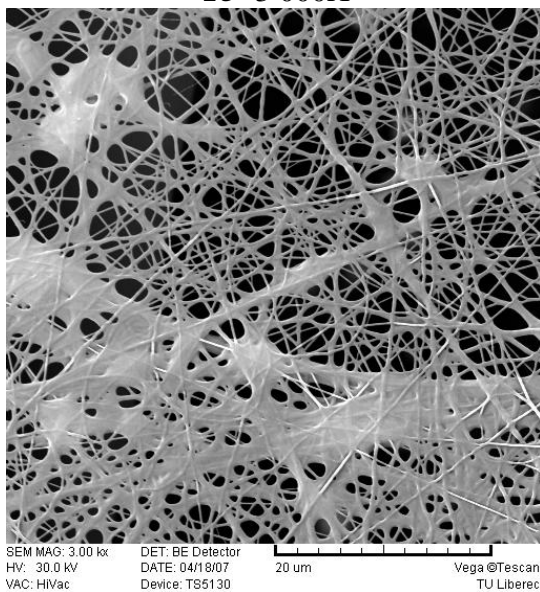
T4- 10 000x



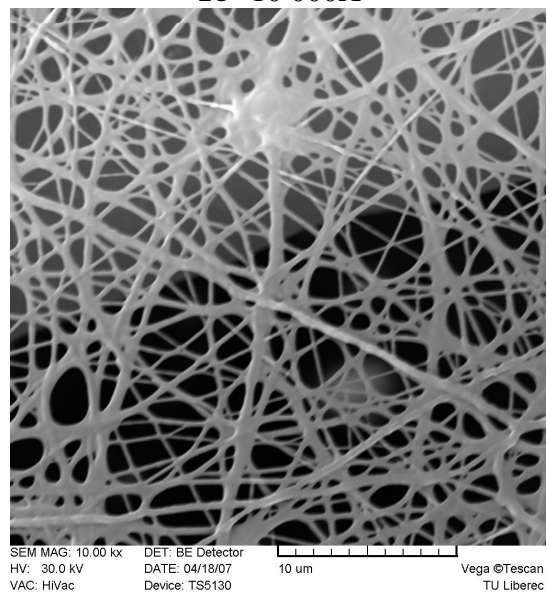
T5- 3 000X



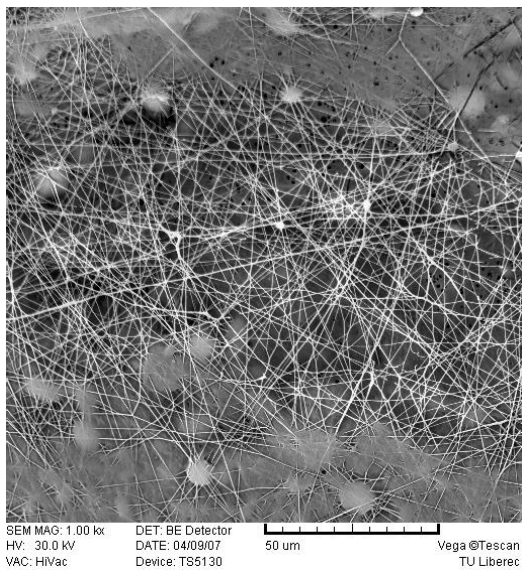
T5- 10 000X



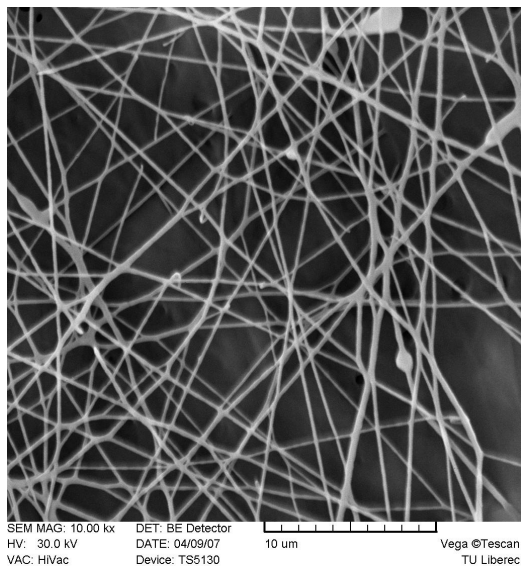
T6- 3 000x



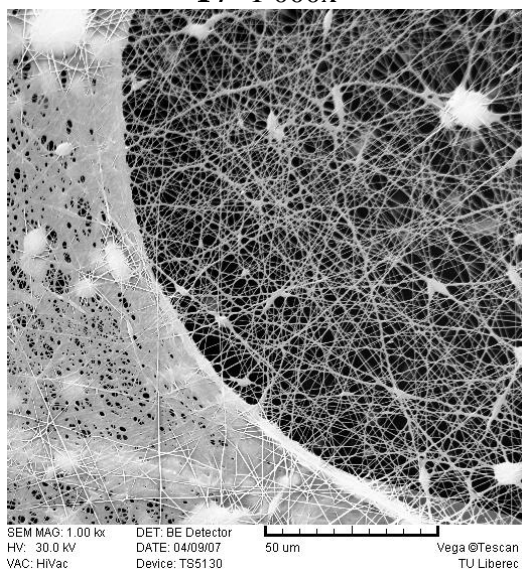
T6- 10 000x



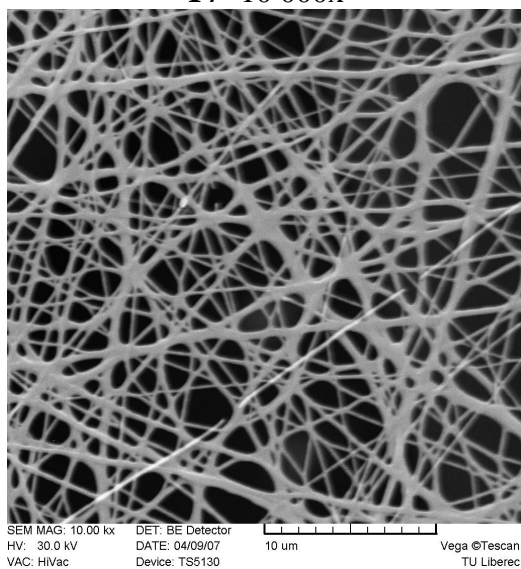
T7- 1 000x



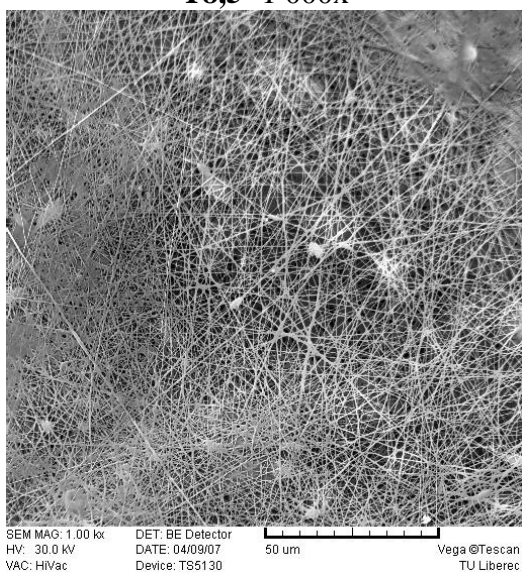
T7- 10 000x



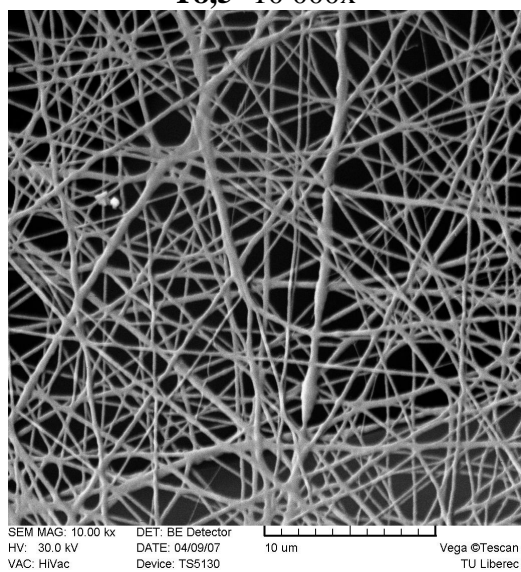
T8,5- 1 000x



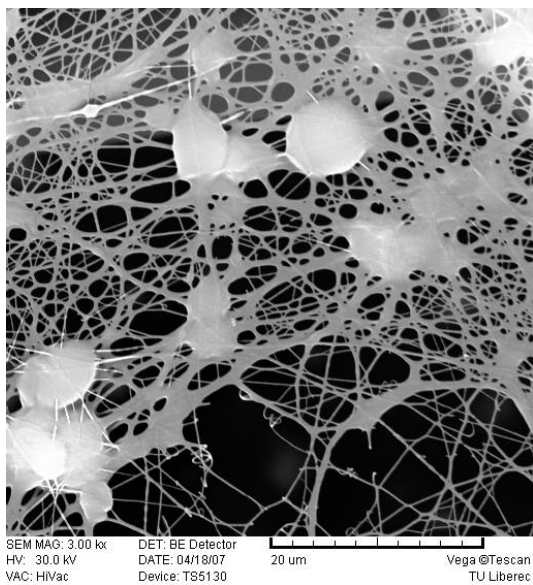
T8,5- 10 000x



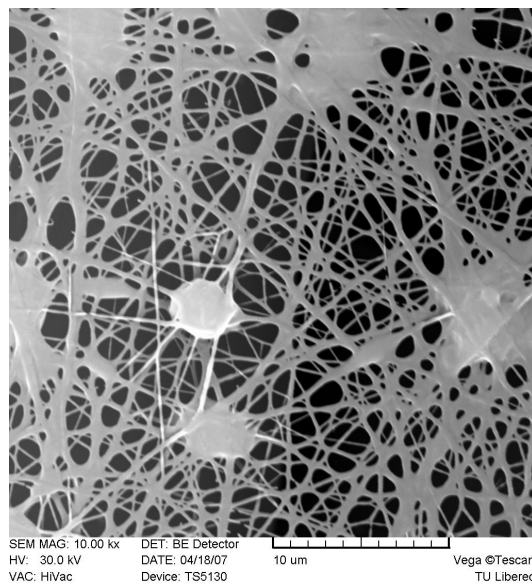
T8- 1 000x



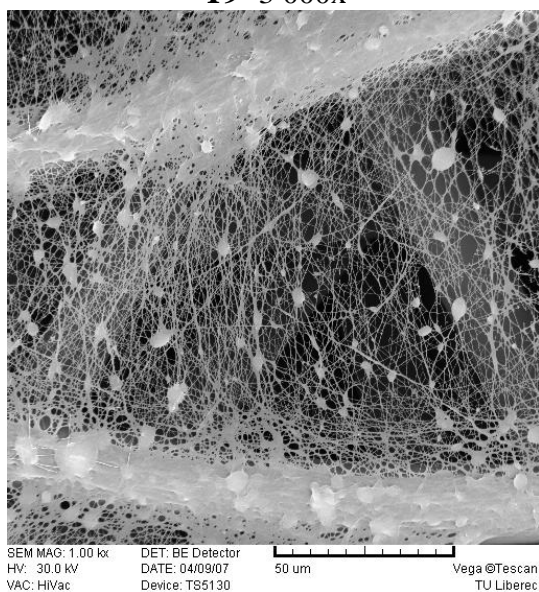
T8- 10 000x



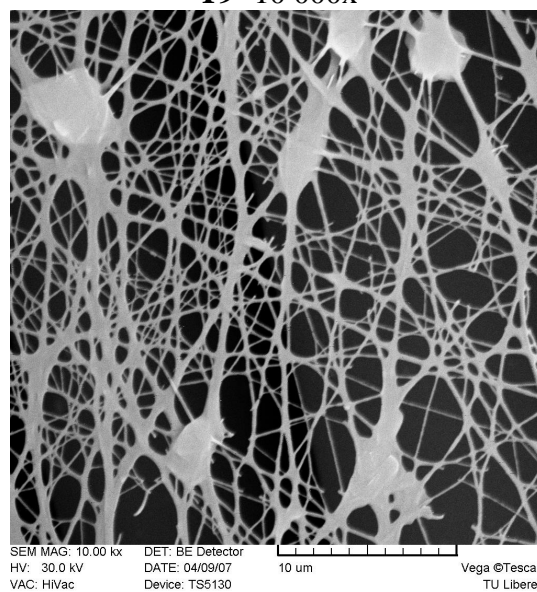
T9- 3 000x



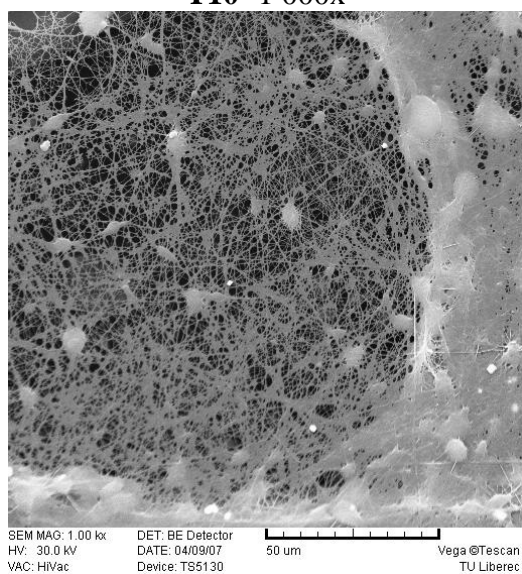
T9- 10 000x



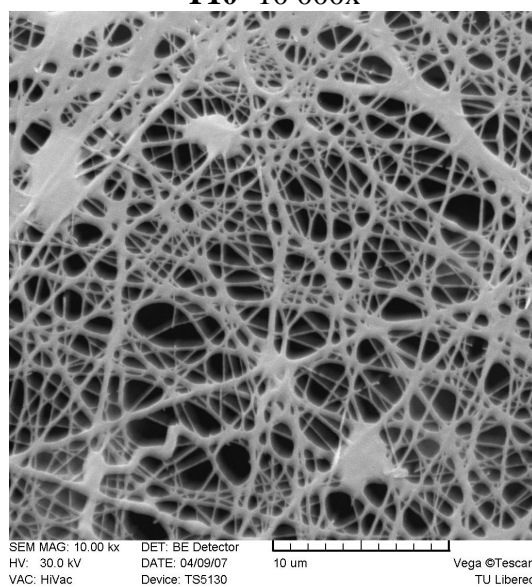
T10- 1 000x



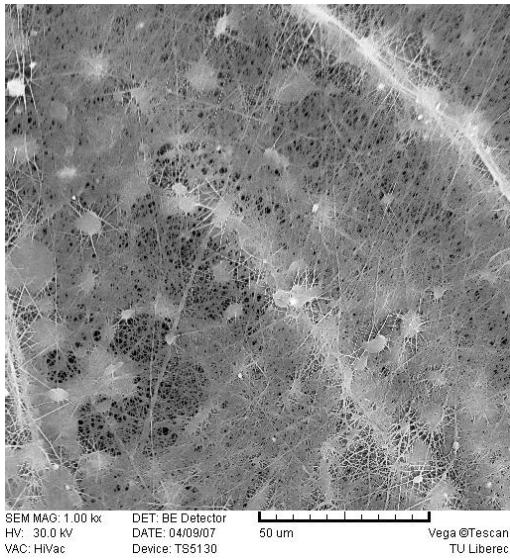
T10- 10 000x



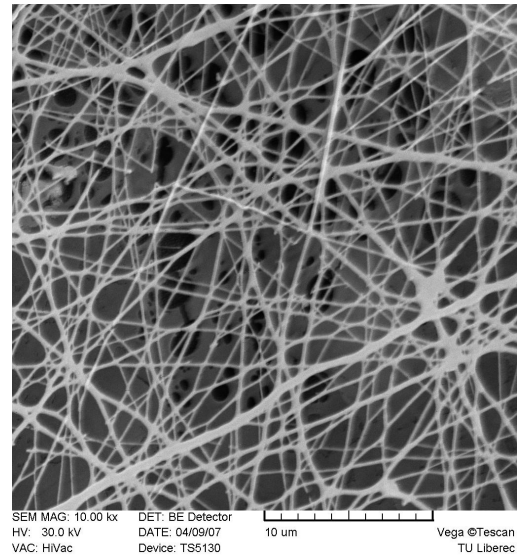
T14- 1 000x



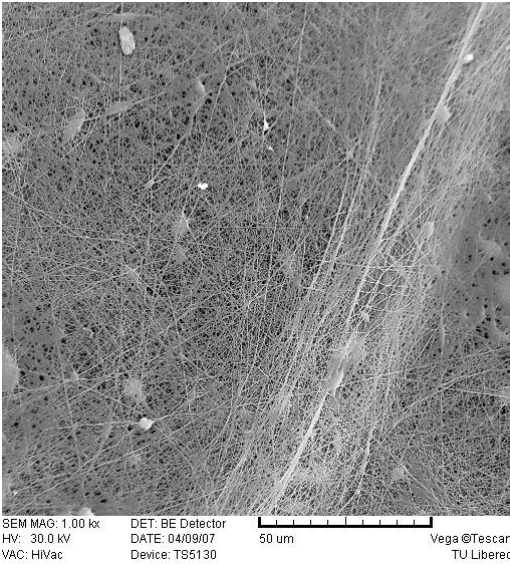
T14- 10 000x



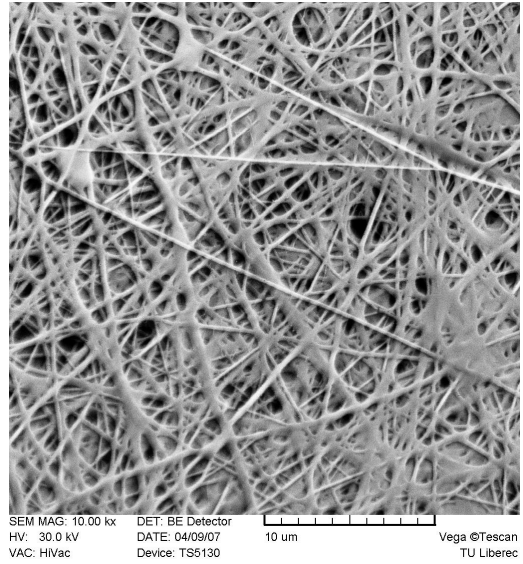
T15- 1 000x



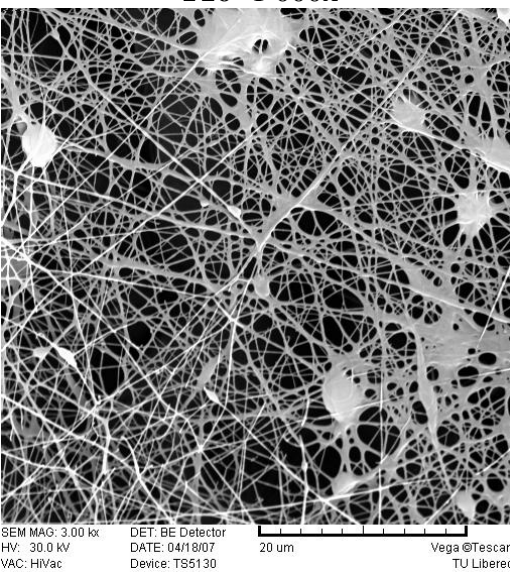
T15- 10 000x



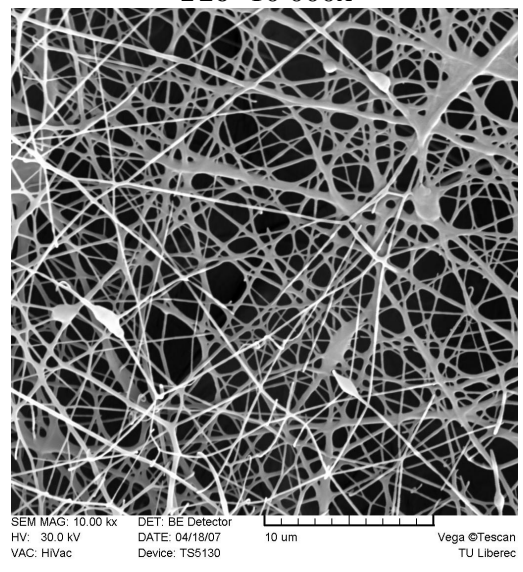
T16- 1 000x



T16- 10 000x

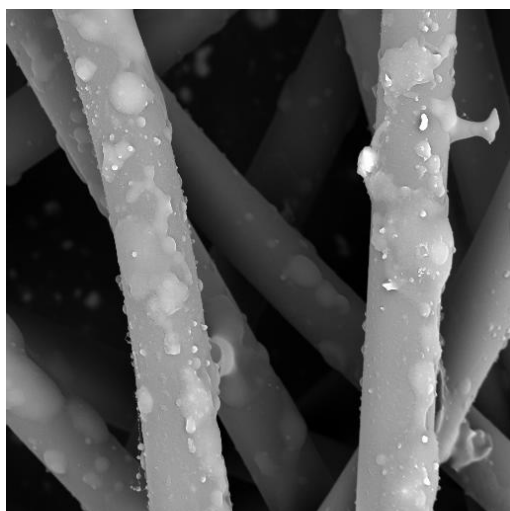


T18- 3 000x

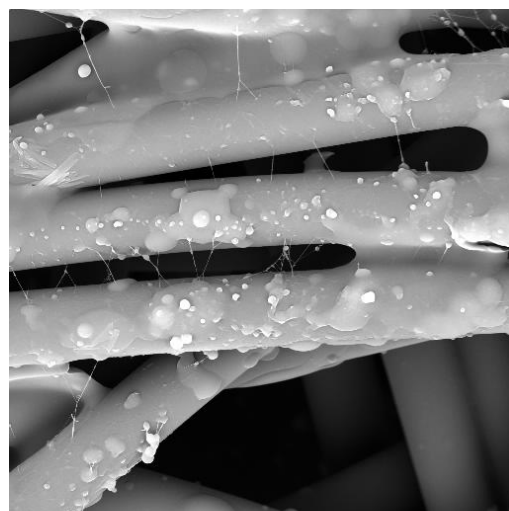


T18- 10 000x

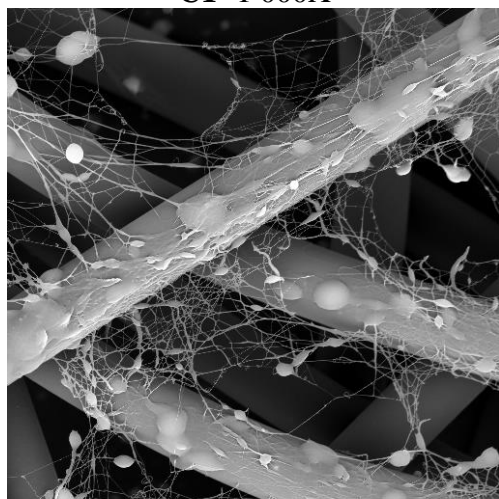
CHRONOFLEX® C80A



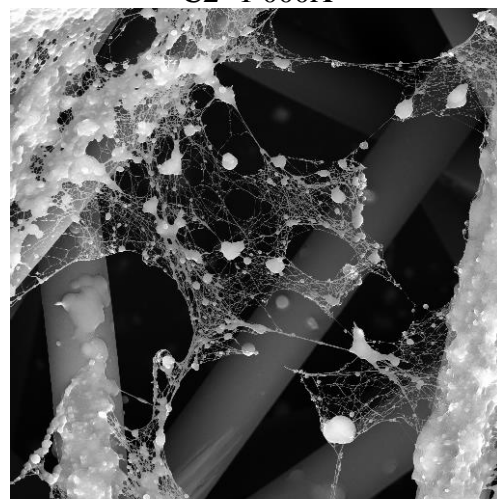
C1- 1 000X



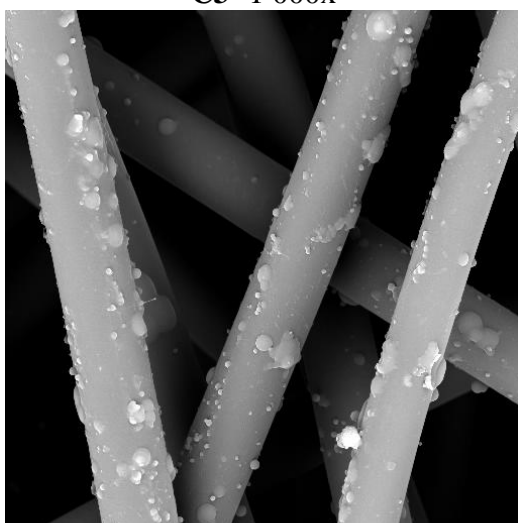
C2- 1 000X



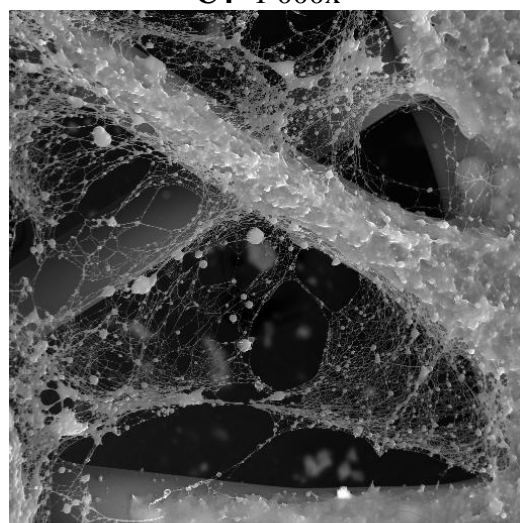
C3- 1 000x



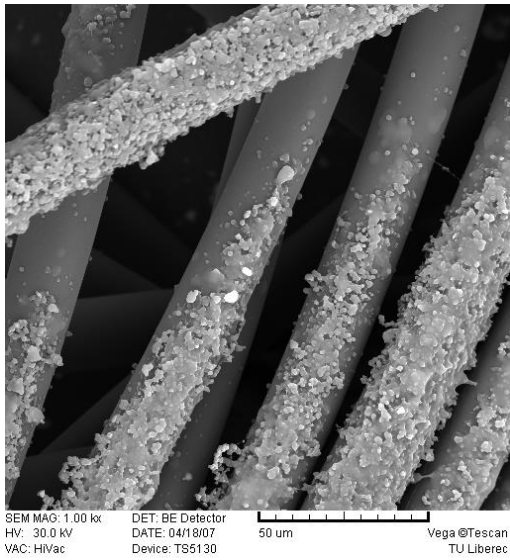
C4- 1 000x



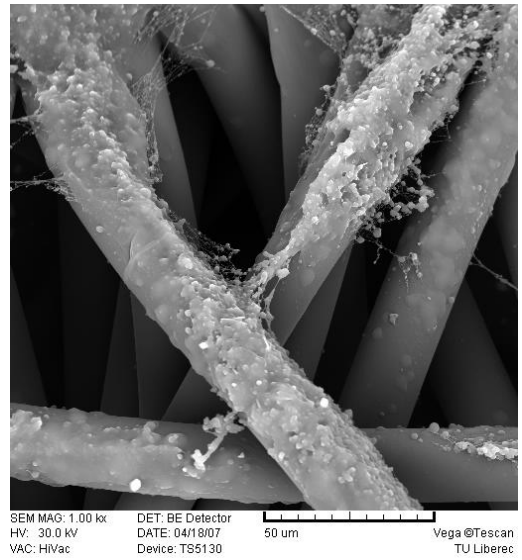
C5- 1 000x



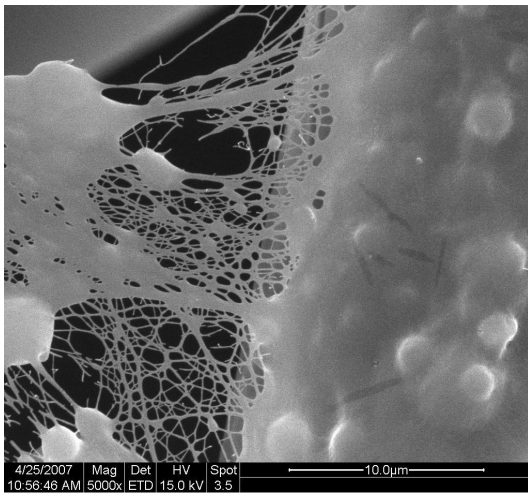
C6- 1 000x



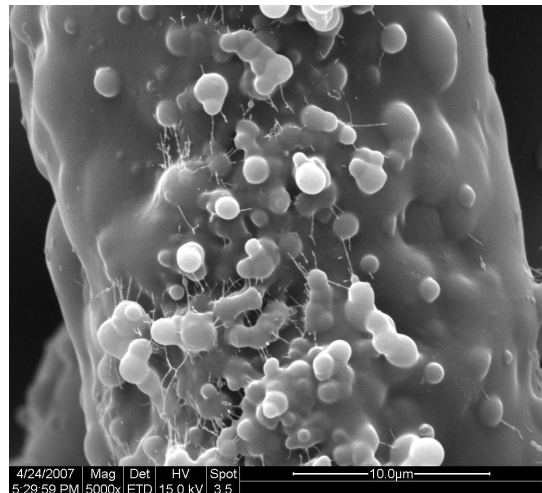
C7- 1 000x



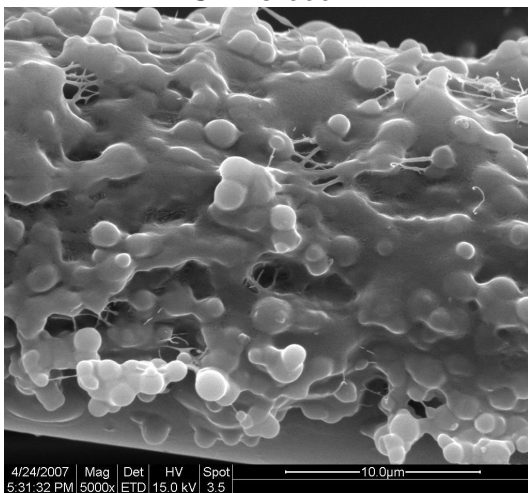
C8- 1 000x



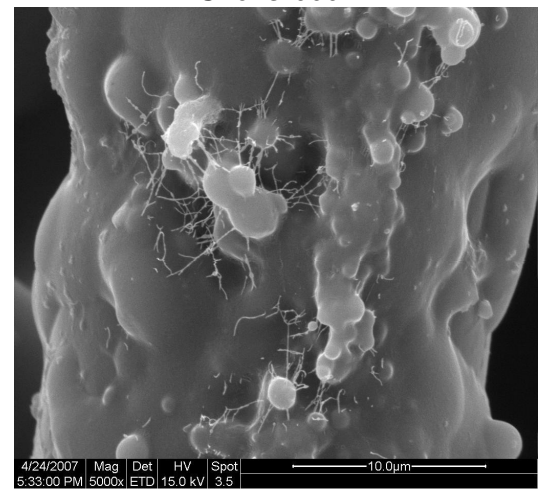
C12- 5 000x



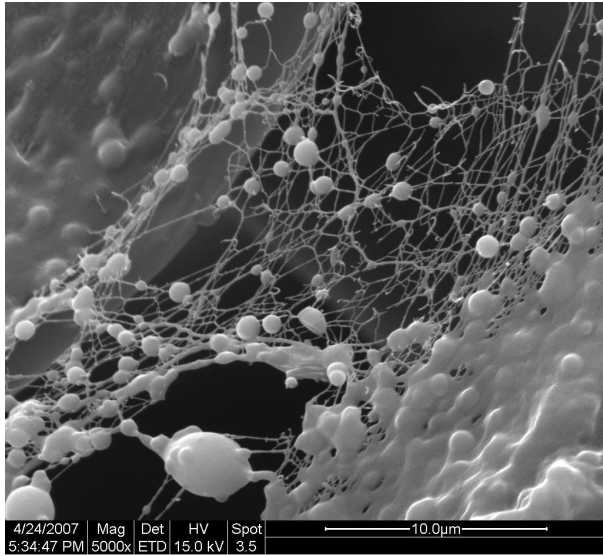
C16- 5 000x



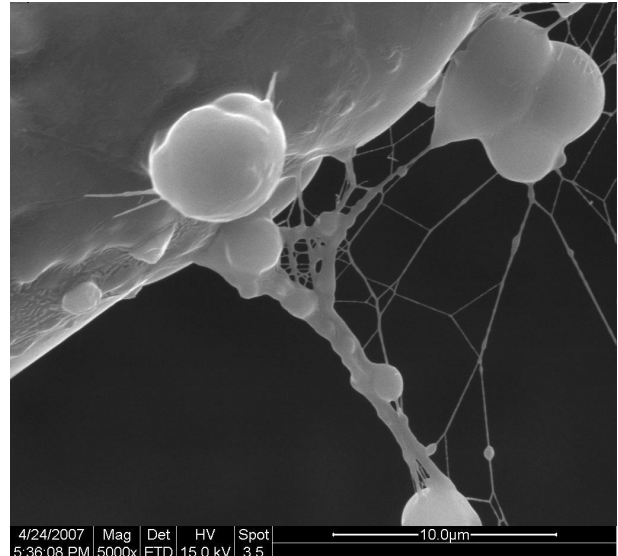
C17- 5 000x



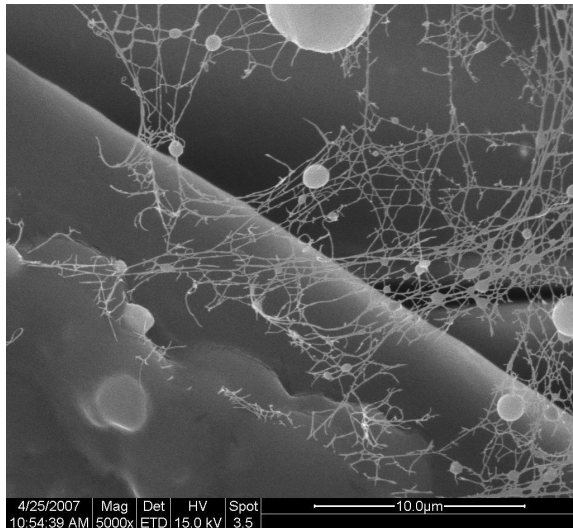
C18- 5 000x



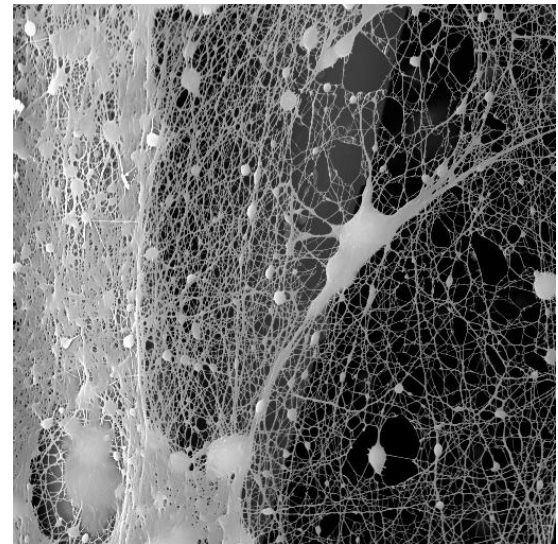
C19- 5 000x



C20- 5 000x



C21- 5 x000

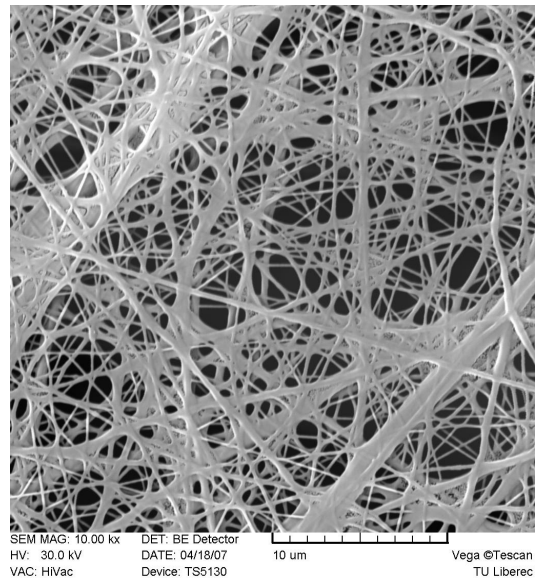


C22- 2 000x

DESMOPAN[®] 786 S – zvláknené z povrchu valca

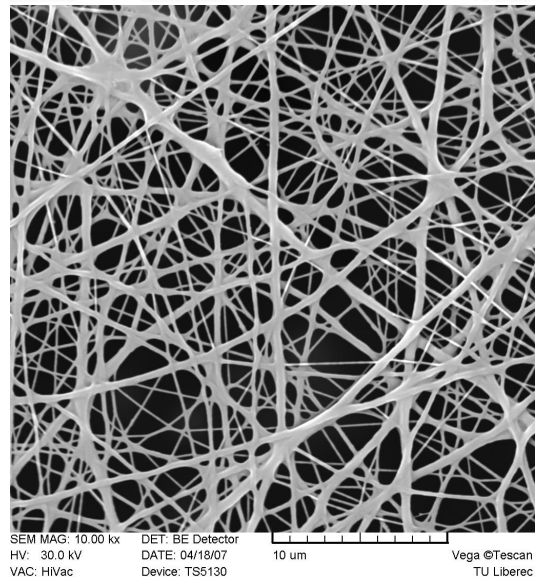
D_FZ

- fúkanie, počiatok zvlákňovania, 10 000x



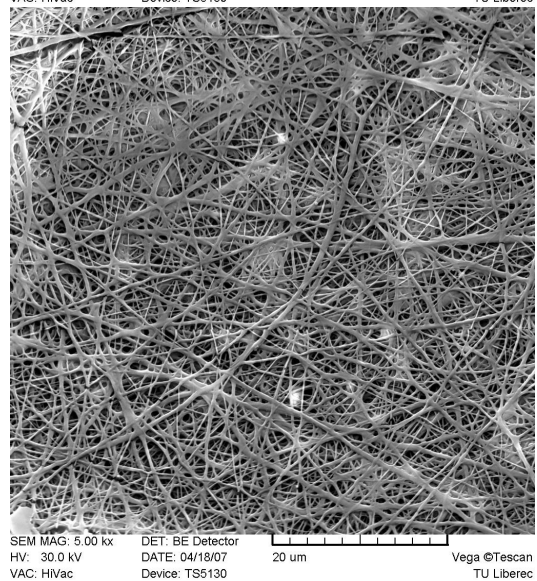
D_FK

- fúkanie, stabilizované kónusy na povrchu valca, 10 000x



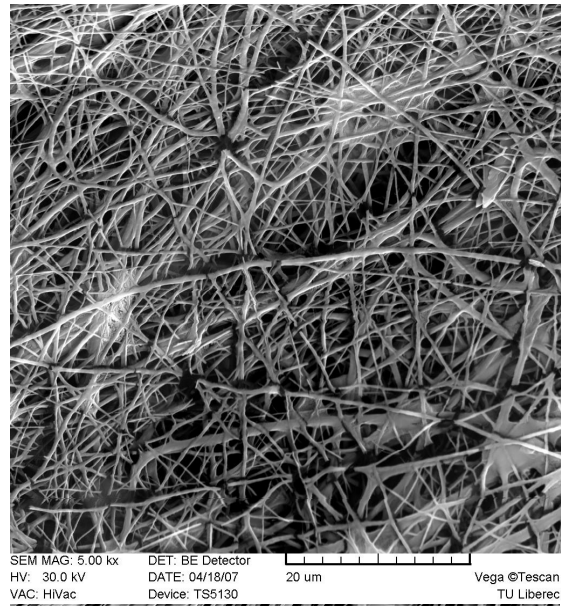
D_FDM

- menená procesná vzdialenosť, aj fúkanie 5 000x



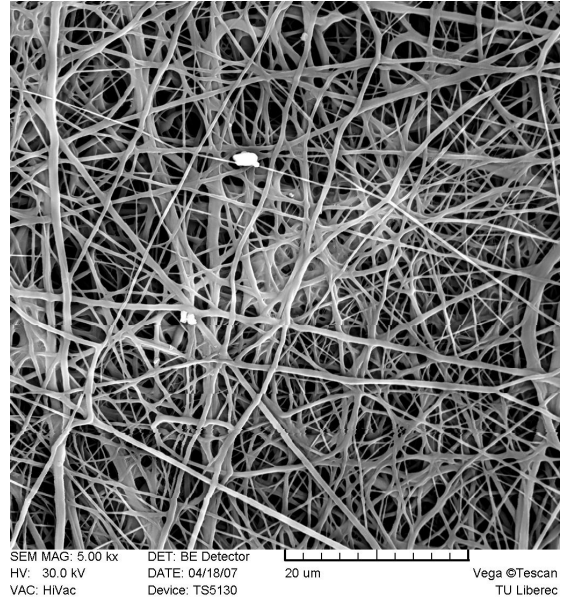
D_HD

- bez fúkania, menená procesná vzdialenosť,
5 000x

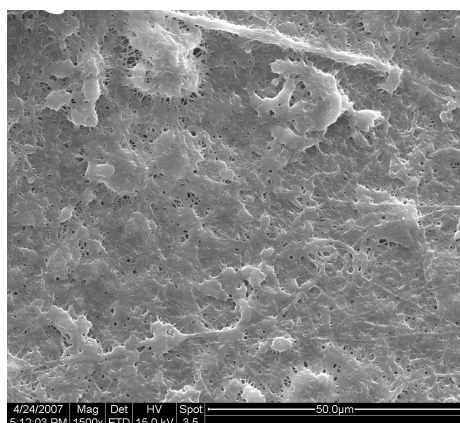


D_K

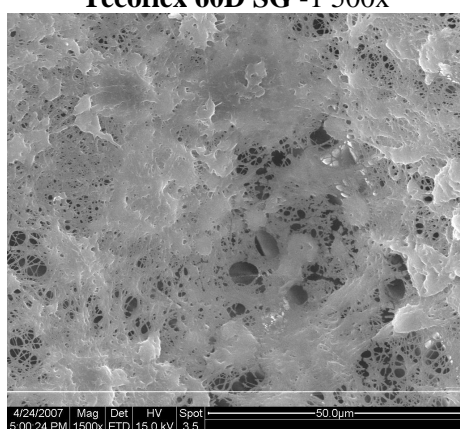
- koniec zvlákňovania, značne spotrebovaný
roztok, tvorba kónusov v pruhoch



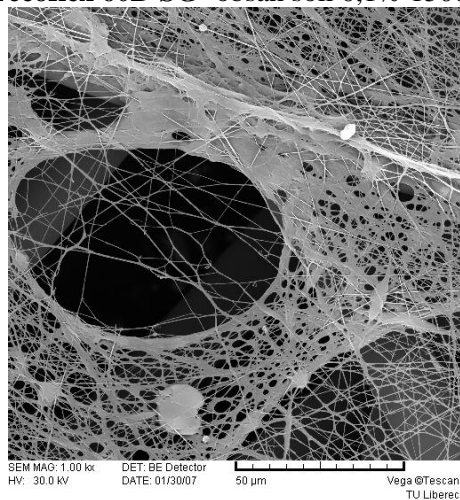
Obrázky experimentu I.



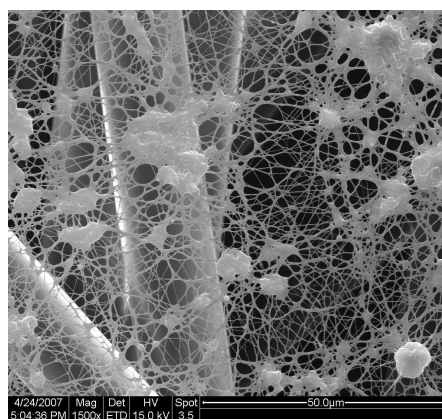
Tecoflex 60D SG -1 500x



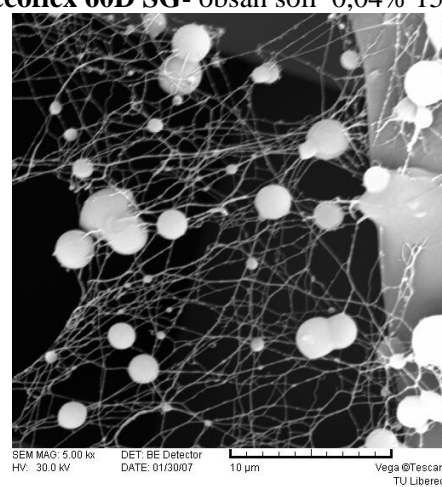
Tecoflex 60D SG- obsah soli 0,1% 1500x



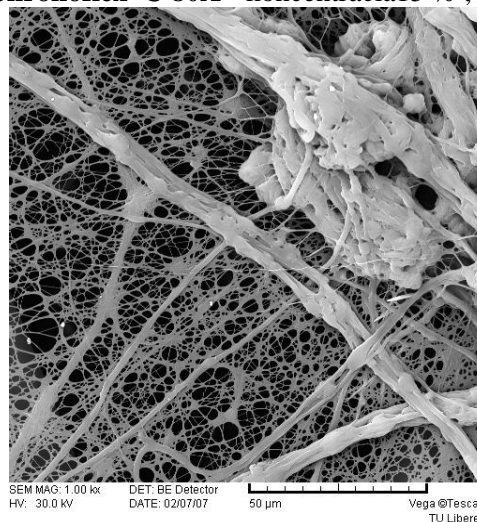
Tecoflex 93 A SG- zvláknené z valca



Tecoflex 60D SG- obsah soli 0,04% 1500x



Chronoflex C 80A- koncentrácia 15 % , trň



Desmopan 786 S – s obsahom soli rozpustenej v chloroforme